This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötlmeyerstr. 22

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLI.

(MIT ZWEI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXV.

(MIT ZWEI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1867.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
V. 141-142
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des CXLI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Die Entwickelung der Ideen in der Naturwissenschaft; von Justus von Liebig 1

Ueber Itaweinsäure, eine Isomere der Citraweinsäure; von Dr. Theodor Wilm 28

Untersuchungen über die Dampfdichten; von A. Cahours . . 39

Bemerkungen über die Dampfdichten; von H. Sainte-Claire Deville 45

Beiträge zur Kenntnifs der zweibasischen Säuren; von Adolph Claus 49

Ueber Pikrinsäureäther; von H. Müller und J. Stenhouse . 79

Ueber Physostigmin; von O. Hesse 82

Beitrag zur Kenntnifs des Pseudomorphins; von Demselben . 87

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

33) Ueber die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid; nach Untersuchungen von Robert Otto und Heinrich Ostrop mitgetheilt von Robert Otto 93

M644335

Seite

Ueber die Oxydation der Radicale der zweiatomigen Alkohole mittelst übermangansauren Kali's; von P. Truchot . . . 108

Zur Kenntnifs der Titansäure; von J. Tüttschew 111

Ueber die specifische Wärme des Graphits; von V. Regnault . 118

Ueber die Darstellung der Chlorverbindungen des Cyans; von A. Gautier 122

Ueber die Nitroprussid-Verbindungen; von E. A. Hadow . . . 125

Zweites Heft.

Untersuchungen über das Mesitylen; von Rudolph Fittig . . 129

Nachträgliche Bemerkung zu der Abhandlung: Ueber das Ditolyl, eine neue, mit dem Dibenzyl isomerische Verbindung; von Demselben 158

Ueber einige neue, durch Synthese dargestellte Kohlenwasserstoffe; von Carl Bigot und Rudolph Fittig 160

Ueber die Polymeren des Acetylens; von M. Berthelot . . . 173

Ueber einige Chromidschwefelcyanverbindungen; von Dr. Joseph Roesler 185

Ueber das gebromte Toluen; von S. Cannizzaro 198

Ueber das Verhalten der Kaliumpermanganatlösung gegen Wasserstoffperoxyd; von Ludwig Swiontkowski 205

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Binitronaphtalin; von Dr. A. Mühlhäuser 214

Ueber Styphninsäure- oder Oxypikrinsäureäther; von J. Stenhouse 224

Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf den Schwefelsäureäther; von Adolph Claus 228

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers; von Adolf Lieben 236

Untersuchungen aus der Anisgruppe:

1. Synthese der Anissäure und einer mit ihr homologen Säure; von Dr. A. Ladenburg 241
2. Ueber einige Derivate der Paraoxybenzoësäure; von Dr. A. Ladenburg und Dr. A. Fitz 247

Seite

3. Ueber die Constitution des Anethols; von Dr. A. Ladenburg und C. Leverkus 260

Ueber den Kochsalzgehalt von Extractum Carnis; von Dr. A. Tenner 265

Ueber das sogenannte graphitförmige Bor 268

Vorläufige Notiz über einige Derivate des Nicotins; von Dr. Carl Huber 271

Ueber die Mellithsäure; von Ad. Baeyer 271

Drittes Heft.

Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen und Gasen; von R. Bunsen 273

Ueber Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffaufnahme während des Wachens und Schlafens beim Menschen; von Dr. Max v. Pettenkofer und Dr. Karl Voit 295

Ueber Chlorsubstitutionsproducte fetter Säuren; von Dr. Wilhelm Schlebusch 322

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck:

I. Ueber die Carminsäure; von H. Hlasiwetz und A. Grabowski 329

II. Ueber ein Derivat der Rufigallussäure; von G. Malin 345

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle:

13. Ueber Kupferhypersulfidammonium; von A. Gescher 350

14. Ueber die Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther; von W. Heintz 355

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

34) Ueber die benzolschweflige Säure; nach Untersuchungen von Robert Otto und Heinrich Ostrop mitgetheilt von Robert Otto 365

Ueber die isomeren Zustände des Styrolens; von M. Berthelot 377

Ueber Boronatrocalcit; von G. Lunge 379

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLI. Bandes erstes Heft.

Die Entwickelung der Ideen in der Naturwissenschaft*);

von *Justus von Liebig.*

Die Geschichte der Naturwissenschaft belehrt uns, dafs unser Wissen von den Dingen und Naturerscheinungen zum Ausgangspunkt die materiellen und geistigen Bedürfnisse des Menschen hat und durch beide bedingt wird.

Die Natur hat dem Menschen die Mittel zum Widerstand gegen äufsere Schädlichkeiten, die sein Fortbestehen unaufhörlich gefährden, versagt, und es ist zunächst der von der Aufsenwelt auf ihn wirkende Druck, welcher die in ihm liegenden geistigen Kräfte zu seiner Bekämpfung herausfordert.

Alles, was er hierzu bedarf, zum Schutz gegen Klima und Witterung und gegen seine Feinde, zu seinem Lebensunterhalt und zur Wiederherstellung seiner Gesundheit, gewinnt er der Natur ab, und daraus entspringt dann die Bekanntschaft mit unzähligen Dingen und ihren Eigenthümlich-

*) Rede gehalten in der Sitzung der königl. Academie der Wissenschaften in München am 25. Juli 1866.

keiten, und mit den Vorgängen, die sie geeignet für seine Zwecke machen.

In einem früheren Vortrage habe ich Gelegenheit gehabt, die Aufmerksamkeit auf das eigenthümliche Vermögen der Phantasie zu lenken, die in ihr durch Sinneseindrücke erweckten Bilder mit einander in Beziehung zu setzen, und Schlüsse daran zu knüpfen, die in einer ähnlichen Abhängigkeit zu einander stehen, wie die Begriffe, welche den Verstand in seinen Combinationen leiten, mit dem Unterschied jedoch, dafs die Schlüsse der Einbildungskraft wieder Bilder sind. Was für den Verstand ein Wort als Merkzeichen eines Begriffs ist, diefs ist für die Einbildungskraft ein Sinneseindruck.

Das Wort „Theer" dürfte auf die Phantasie der meisten Menschen ohne alle Wirkung sein, während der *Geruch* von Schiffstheer in der Phantasie eines Individuums das Bild eines Schiffs oder eines Seehafens, welche er vor Jahren besucht hat, erwecken kann.

Der Feldbauer, Hirte, Jäger steht mit der Natur in unmittelbarem Verkehr: der Erstere erfährt durch einfache sinnliche Wahrnehmung, wie Sonnenschein und Regen auf das Wachsthum seiner Pflanzen wirken, wie der Same keimt und sich zur Pflanze entwickelt, wie sie blüht und Früchte trägt; ebenso sammelt der Hirte über die Ernährung und Fortpflanzung der Thiere, die er hütet, eine Menge von Erfahrungen, er wird mit ihren Krankheiten, durch sie mit Nährpflanzen und Giftpflanzen bekannt; er macht sich am Sternenhimmel eine Uhr zurecht und lernt den Lauf der Sterne kennen, und wie sie mit den Jahreszeiten wandern.

Der Priester, der die Opferthiere zerlegt, lernt ihre inneren Theile und deren Zusammenhang kennen. Eine Menge solcher Thatsachen dienen denen, die sie beobachten, um Schlüsse auf das Bestehen anderer zu machen.

Der Schäfer sucht nach Heilkräutern für seine Thiere, und wendet sie auf den Menschen an. An die Veränderungen, welche Krankheiten in den Organen der Thiere bewirken, knüpft der Opferpriester Schlüsse auf die Natur der Krankheiten bei den Menschen. So wird der Schäfer zum ersten Therapeuten, der Priester zum ersten Pathologen.

Die Processe der Leder-, Seife-, Glas-, Wein-, Oel-, Brod- und Käsebereitung wurden durch Schlüsse ähnlicher Art erfunden, sie sind uralt, ebenso die Verwendung der Wolle und Pflanzenfaser zu Geweben, die Färberei, die Processe zur Gewinnung vieler Metalle, des Kupfers, Zinns, Eisens aus ihren Erzen, des Silbers und Goldes.

Die Erhebung des Menschen über das Thier hängt wesentlich von seinem Vermögen ab, Erfindungen zu erzeugen, die zur Befriedigung seiner Bedürfnisse dienen, und es ist die Summe derselben in einer Bevölkerung, welche den Begriff ihrer „Civilisation" in sich einschliefst.

Durch die Erfindungen der Menschen in den Gewerben, der Industrie, Medicin, Mechanik, Astronomie werden die Thatsachen erworben, welche zur späteren Entwickelung der Wissenschaft unentbehrlich sind : sie führen zur Bekanntschaft mit den Bewegungserscheinungen am Himmel und an der Erdoberfläche, mit den Theilen, woraus der Erdkörper, die Thiere und Pflanzen bestehen, zur Entdeckung der Wirkungen des Feuers und der Naturkräfte; aber die Experimentirkunst, die zu Erfindungen führt, sucht keine Aufschlüsse über die Natur und das Wesen der Dinge und Naturerscheinungen, denn diefs liegt ganz aufserhalb ihrer Ziele.

Die wissenschaftliche Naturerkenntnifs hat eine andere Aufgabe, sie entspringt aus den geistigen Bedürfnissen des Menschen, aus dem Drang seines Geistes, sich Rechenschaft zu geben über die Welt, in der er lebt, und über die Dinge und Erscheinungen, welche täglich seine Sinne beschäftigen.

Aber im Beginn der Forschung weifs der Mensch nichts von der Natur seiner Sinne und dafs der Grund der Dinge ihnen unzugänglich ist; die Sinne, die ihm helfen sollen, die Aufsenwelt zu verstehen, sind für ihn Werkzeuge, deren Handhabung er nicht kennt; er sieht und hört, aber er weifs nichts vom Licht oder Schall, nicht, ob er in die Augen hinein- oder aus den Augen heraussieht, nicht, dafs die Temperatur, die er fühlt, seine eigene ist.

Die Geschichte belehrt uns, dafs sich die Vorstellungen der Menschen über die Dinge und Vorgänge in der Aufsenwelt, in ähnlicher Weise wie beim Kind entwickelt haben, welches die Anzeichen seiner Sinne erst allmälig kennen lernt. Durch fortgesetzte wiederholte Betastung der Dinge mit der Hand, dem Auge, der Zunge lernt das Kind ihre Gestalt, Farbe und Beschaffenheit erkennen und unterscheiden, das tastbare, Widerstand leistende Feste von dem Flüssigen, das Kalte vom Warmen, das Trockene vom Feuchten, und seine weitere Entwickelung hängt wesentlich von seinem Vermögen ab, das Wahrgenommene ohne weitere Zuhülfenahme seiner Sinne in sich selbst wieder zu erzeugen. Nach und nach vermehren sich die im Gedächtnifs festgehaltenen Bilder, und der Verstand des Menschen beginnt, unbewufst, Fragen an seine Sinne zu stellen; er vergleicht und entdeckt Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten, dafs das Kalte unter Umständen warm, das Flüssige fest, das Feste flüssig wird; aber es dauert lange, ehe ihm das jedem Dinge Eigenthümliche erkennbar wird; der Begriff von Bewegung knüpft sich an eine Hand, die ein Ding hebt, stöfst oder an sich zieht.

Mit Begriffen dieser Art begann die Naturforschung, und ihre Weiterentwickelung geschah wie in einem Individuum, nur dafs die Sinne und der Verstand von vielen sich daran betheiligten; jeder nimmt in der Betastung der Dinge und

der Betrachtung der Vorgänge einen ihm eigenen Standpunkt ein; jeder sieht an dem Ding oder der Erscheinung eine andere Vorderseite und Profil, und so lernt man sie allmälig von allen Seiten kennen; später, wo die Einzelheiten bestimmter werden, erkennt man, dafs viele Erscheinungen Theile haben und zusammengesetzt sind, und dafs Dinge mitwirken, die der einfachen Sinneswahrnehmung entgehen; man verliert das frühere Vertrauen auf die Sinnesanzeichen und sucht Beweismittel zu ihrer Prüfung auf.

In dieser Weise gelingt es denn allmälig, bestimmte und begrenzte Begriffe von den Dingen und Vorgängen zu gewinnen, welche zu Verstandesoperationen brauchbar sind; mit ihrer Vermehrung wächst naturgemäfs die Anzahl ihrer Combinationen, sowie die Herrschaft des Verstandes über die Sinne; anstatt unbewufster Fragen stellt er jetzt bestimmte, anstatt einer — eine Mehrzahl von Fragen; die Wahrnehmungen werden zu bewufsten Beobachtungen.

Niemand wird behaupten, dafs in den Sinnen der Menschen ein Hindernifs in früheren Zeiten bestanden habe, um alles so zu sehen und wahrzunehmen, wie wir es sehen und wahrnehmen. Auch liegt der Grund der Verschiedenheit unserer und früherer Anschauungen für viele Erscheinungen nicht im Mangel an Thatsachen; richtig ist, dafs wir mehr Thatsachen kennen als sonst, aber diejenigen, welche sich auf die am Häufigsten vorkommenden Erscheinungen beziehen, auf Luft und Feuer, Verdunstung und Gefrieren, Wasserdampf und Regen, Wärme und Kälte, sind den Menschen vor tausend Jahren eben so bekannt oder beobachtbar wie heute gewesen, und niemand wird glauben, dafs vor der Entdeckung des Sauerstoffs die Menschen im mindesten zweifelhaft gewesen sind über die Nothwendigkeit der Luft zum Brennen und Athmen, oder über die eines starken Luftzugs zur Hervorbringung hoher Hitzgrade.

Unser besseres Verständnifs liegt nicht in unseren Sinnen, noch in unserer höheren geistigen Befähigung; denn in Beziehung auf letztere gelten die grofsen Philosophen des Alterthums, die sich bemühten, Aufschlüsse über das Wesen der Dinge und Erscheinungen zu erlangen, heute noch als unübertroffene Muster.

Der Grund liegt darin, dafs wir an Begriffen reicher geworden sind. Aber die Begriffe von den Dingen, oder, was dasselbe ist, die Bekanntschaft mit den sinnlichen Dingen, ihren Eigenthümlichkeiten und Wirkungen, bringt der Mensch nicht mit auf die Welt; sie müssen durch die Erfahrung erst erworben und in seinem Geiste entwickelt werden, ganz anders als beim Thiere, dessen Fähigkeiten sich ohne sein Zuthun, in Folge in ihm wirkender Naturgesetze, zur erreichbaren Vollkommenheit entwickeln.

Alle diese Begriffe sind entsprungen oder abgeleitet von sinnlichen Merkzeichen, und da die Naturerscheinungen stets zusammengesetzt und ihre Bedingungen oder Theile wieder Dinge sind, welche gleichfalls bestimmbare und unveränderliche Merkzeichen an sich tragen, so ist klar, dafs der Verstandesbegriff von einem Ding oder einer Erscheinung alle diese Merkzeichen in sich einschliefsen mufs.

Wir sprechen vom Kohlenstoff als einem Bestandtheil der Pflanzen oder des Thierkörpers, ohne dafs wir uns den Diamant, Holz- oder Steinkohle oder den Kienrufs darunter denken, eben so von Phosphor oder Jod, die in der Natur als solche gar nicht vorkommen. Es sind diefs alles abstracte Begriffe, welche, einmal festgestellt, in allen Fällen, wo ihre Merkzeichen wahrgenommen werden, die Idee des Kohlenstoffs, Phosphors, Jods erwecken.

Da nun die Naturerscheinungen unter einander zusammenhängen wie die Knoten in einem Netz, so ergiebt die Erforschung einzelner Erscheinungen, dafs sie gewisse Be-

dingungen, welche, wie gesagt, wirkende Dinge sind, gemein mit einander haben, und da die ganze Anzahl der Bedingungen oder Theile aller Naturerscheinungen begrenzt und verhältnifsmäfsig klein ist, so gelingt es zuletzt, alle Naturerscheinungen in Begriffe aufzulösen.

Diefs ist die Aufgabe der Wissenschaft; ihr Fortschritt ist abhängig von der Vermehrung der Thatsachen; er steht aber nicht im Verhältnifs zu ihrer Anzahl, sondern zur Summe des von den Thatsachen abgeleiteten Denkstoffs oder Gedankenmaterials. Tausend Thatsachen für sich ändern den Standpunkt der Wissenschaft nicht, und eine davon, welche begrifflich geworden ist, wiegt, in der Zeit, den Werth aller andern auf.

Diese Bemerkungen über die Entwickelung unserer Erfahrungsbegriffe dürften vielleicht geeignet sein, zu einer richtigeren Beurtheilung der verschiedenen Perioden der Erkenntnifs der Naturerscheinungen zu führen, als diefs bis jetzt geschehen ist.

Da die Erklärung einer Naturerscheinung ein logischer Procefs ist, so vermag der Verstand im voraus die Grundsätze, das heifst die logischen Bedingungen, festzustellen, die sich zu ihrem Verständnifs oder ihrer Erklärung vereinigen müssen. Diefs ist von Aristoteles geschehen; er sagt: „Der Weg der Philosophie ist der aller anderen Wissenschaften, man mufs zuerst die Thatsachen sammeln und die Dinge kennen lernen, an denen sich die Thatsachen ereignen; nicht die Masse der Thatsachen auf einmal, sondern eine jede einzeln für sich soll man zuerst betrachten und daran die Schlüsse knüpfen; haben wir die Thatsachen, so ist es nachher unsere Sache, ihre Verbindung herzustellen.

„Diese Thatsachen werden durch Sinneswahrnehmungen erworben; wenn diese unvollständig sind, so wird es auch die darauf gebaute Erkenntnifs sein.

„Wir können keine allgemeinen theoretischen Sätze aufser durch Induction haben, und Inductionen können wir nur durch Sinneswahrnehmungen machen, denn diese haben es mit dem Einzelnen zu thun.“

Das sind die Hauptgrundsätze der Forschung, welche der gröfste Weise des Alterthums uns hinterlassen hat; sie haben noch heute die Geltung, die sie vor 2000 Jahren hatten.

Vergleichen wir nun seine Erklärungen der Naturerscheinungen, sowie die der ganzen aufeinanderfolgenden Reihe von Naturforschern bis zu uns, so wird man finden, dafs man zu allen Zeiten der Meinung war, dafs die Begriffe sich in Uebereinstimmung befänden mit den Thatsachen, und in der That entsprachen die Erklärungen stets den logischen Gesetzen, aber die späteren sind immer im Widerspruch mit den früheren; was man für richtig hielt, wird später für falsch erkannt, und so heben die nachfolgenden die vorangegangenen Erklärungen immer wieder auf, und diefs geht Jahrhunderte lang so fort. Es ist hieraus klar, dafs die Wahrheit der Erklärungen von den Grundsätzen der Logik allein nicht abhängt.

Betrachten wir dagegen die Erfahrungsbegriffe von Aristoteles und der auf ihn folgenden Forscher, so erkennen wir sogleich den Grund, warum der höchstentwickelte Verstand und die scharfsinnigste Logik für sich zu einer richtigen Erklärung nicht ausreichen, weil diese abhängig ist von dem Inhalt der Erfahrungsbegriffe.

Am Anfang sind die Thatsachen, welche ein Begriff in sich einschliefst, unbestimmt und ihrer Zahl und ihrem Umfang nach nicht bekannt, und es folgt hieraus von selbst, dafs die ersten Erklärungen weder bestimmt noch begrenzt sein können, und dafs sie sich in eben dem Verhältnifs ändern müssen, als die Thatsachen näher ermittelt und die unbe-

kannten Thatsachen, die zu dem Begriff gehören, entdeckt und in denselben eingeschlossen werden; die früheren Erklärungen sind demnach nur relativ falsch, und die späteren nur darum richtiger, weil der Inhalt der Begriffe von den Dingen weiter, bestimmter und schärfer geworden ist. Diefs geschieht in einer gewissen Aufeinanderfolge.

Kein später entwickelter Begriff kann der Zeit nach einem früheren vorausgehen, und wenn diefs geschieht, so ist er wirkungslos, weil es ihm an Inhalt mangelt. An den früheren Begriff knüpft sich die Entwickelung aller nachfolgenden an.

Aus den Erklärungen der Naturerscheinungen der griechischen Philosophen und der nachfolgenden Naturforscher ergiebt sich der Umfang und Inhalt ihrer Erfahrungsideen und Nichts anderes, und sie bieten von diesem Gesichtspunkt aus für die Entwickelungsgeschichte der Ideen in der Naturwissenschaft ein ganz besonderes Interesse, indem wir in ihnen die ersten Anlagen zum Aufbau unserer Begriffe erkennen.

Aristoteles unterscheidet das Feste vom Flüssigen und Luftförmigen. Alle festen Dinge sind ihm Varietäten eines Festen; erkennen läfst sich, dafs die durchsichtigen etwas mit dem Wasser gemein haben; aber die Sprache reicht nicht aus, um die übrigen Verschiedenheiten der festen Dinge in Gestalt, Farbe, Härte zu begrenzen; nur was daraus gemacht werden kann, oder hervorgeht, ist bestimmbar. Ein weifser Stein liefert im Feuer Kalk, ein anderer weifser Stein schmilzt zu Glas, ein rother Stein liefert Eisen, ein anderer rother Quecksilber, ein grauer Stein Zinn, ein schwarzer Blei. „Das Wesentliche der Dinge", sagt Aristoteles, „liegt in der Form." *Diefs ist der erste Begriff der chemischen Analyse.*

„Die tägliche Erfahrung lehrt, dafs feste Körper in der Luft oder im Raum nicht schweben können, ohne von etwas gehalten zu sein, und da man die Sterne hinter dem Monde sieht, und der Mond der Erde näher als die Sonne ist, so müssen diese Himmelskörper, als feste Körper, an durchsichtigen Ringen oder Kugelschalen befestigt sein, die sich mit den Himmelskörpern um die Erde bewegen."

„Ein frei fallender Stein bewegt sich mit steigender Geschwindigkeit der Erde zu; Sinne und Verstand sind völlig unvermögend zu erkennen, dafs die Erde einen Antheil am Fallen habe; es ist klar, dafs in dem Stein ein Trieb liegen mufs, wieder an den Ort zu kommen, den ihm die Natur angewiesen hat." *Diefs ist der Anfang des Begriffs der Schwere oder einer anziehenden Kraft.*

Diese Begriffe der Griechen waren vollkommen mit ihrer Erfahrung im Einklang, und insofern richtig, als sie keine anderen haben konnten. Der Zeitbegriff, welcher zum zusammengesetzten Begriff der Geschwindigkeit gehört, wurde erst 1500 Jahre nach Aristoteles entwickelt und in denselben aufgenommen. Uhren oder Zeitmesser für kurze Zeitintervalle besafsen die Griechen nicht.

Beim Beginn der Naturforschung werden die zusammengesetzten Erscheinungen des Regens, des Regenbogens, des Brennens und Athmens selbstverständlich für einfache angesehen, denn man weifs von ihren Theilen Nichts; später entdeckt man, dafs dem Regen die Wolkenbildung vorhergeht, dafs ohne Sonne kein Regenbogen entsteht, und ohne Luft kein Brennen und kein Athmen statt hat. Der später wahrgenommene Theil der Erscheinung wird stets als ihr Grund angesehen, die Sonne als der Grund des Regenbogens, die Luft als der Grund des Athmens und Brennens, ganz in dem Sinne, wie man den Mondlauf als den Grund der Ebbe und Fluth sich denkt.

So gehören die Auffindung und Herstellung der mannigfaltigen Beziehungen des Wassers von Thales, die der Luft von Anaximenes, die des Feuers von Heraklit zu den gröfsten Entdeckungen; denn diese Philosophen haben damit den Boden für alle Fragen geschaffen, die sich an die wichtigsten Vorgänge an der Oberfläche der Erde, an das Leben der Thiere und Menschen knüpfen — Fragen, die uns bis in die neueste Zeit beschäftigten.

Aus den scharfsinnigen Wortanalysen der griechischen Philosophen erfahren wir mit grofser Bestimmtheit die Summe der Begriffe, welche die Wörter in sich einschliefsen, die sie zu ihren Gedankenoperationen gebrauchten, und es dürfte genügen, den Inhalt von einem dieser Worte, des Wortes „Luft", in den verschiedenen Perioden mit dem unserigen zu vergleichen, um eine klare Vorstellung von dem Standpunkt der Erfahrungsbegriffe in der damaligen Zeit und ihrer Entwickelungsweise zu gewinnen.

Die Griechen wufsten, dafs die Luft in einer Blase dem Druck widersteht, und dafs ein im Wasser umgekehrtes Glas sich nicht mit Wasser füllt; sie wurde als ein raumerfüllendes, widerstandleistendes Ding angesehen, als ein Element, und nach dem Feuer (das ist Rauch, der in der Luft in die Höhe steigt) als das leichteste Element. Bis zum Anfang des 16. Jahrhunderts betrachtete man die Luft als verwandelbar in Wasser, in der Mitte des 16. Jahrhunderts als nicht verwandelbar in Wasser; man entdeckte, dafs sie Wasser in Luftform enthalte — im Jahre 1630, dafs sie ein schweres, d. h. wägbares Ding sei — 1643, welches auf allen Körpern an der Oberfläche der Erde mit seinem ganzen Gewicht laste — 1647, dafs die unsichtbaren Lufttheilchen auch auf sich selbst drücken und elastisch seien; daher die unteren Luftschichten dichter als die oberen — 1660, dafs sich in chemischen Processen Luftarten, elastisch

wie die gemeine Luft, künstlich erzeugen lassen — 1772, dafs dergleichen Luftarten auch in Pflanzen, Thierstoffen, Steinen und Metallkalken seien — nicht Producte, sondern Educte, manche brennbar, andere das Feuer erstickend — 1774, darunter eine Luftart, in welcher brennbare Körper noch lebhafter brennen als in gemeiner Luft — 1775, dafs die atmosphärische Luft ihrer Hauptmasse nach aus einem Gemenge zweier Luftarten bestehe, von denen die eine das Verbrennen unterhält, die andere nicht, aufserdem wechselnde Mengen Wasserdampf enthalte — am Ende des 18. Jahrhunderts, dafs sie auch Kohlensäure — im 19. Jahrhundert Ammoniak und Salpetersäure enthalte, und zuletzt, dafs in ihr Pilzsporen aller Art schweben.

Unser Standpunkt in Beziehung auf den Begriff der Luft ist durch die Arbeit von Hunderten der scharfsinnigsten Männer während eines Zeitraums von mehr als 2000 Jahren durch stetige Erweiterung, Ausscheidung und Begrenzung des ersten Begriffs erworben worden, und darin liegt der Unterschied aller Begriffe von den Dingen und Vorgängen, die man früher hatte und die wir heute haben. Ich werde später Gelegenheit haben zu zeigen, dafs der Entdeckung der Thatsachen, welche dem „Luftbegriff“ hinzukamen und die seinen Inhalt allmälig erweiterten und bestimmter machten, die „Idee“ der Thatsachen vorherging, d. h. dafs sie zuvor „gedacht“ und dann erst entdeckt wurden.

Man wird leicht wahrnehmen, dafs unsere meisten Begriffe in der Philosophie und namentlich in der Rechtswissenschaft in ganz ähnlicher Weise aufgefunden und entwickelt worden sind, und dafs unsere heutigen Begriffe vom Wort „Staat“ oder „Kirche“ vor hundert Jahren einen anderen Inhalt hatten. Der „Gottesbegriff“ wechselt und entwickelt sich mit dem Begriff der „Kraft“.

Ein jeder unserer gegenwärtigen Begriffe ist die Frucht der Zeit und einer unendlichen Arbeit und geistigen Anstrengung, und wenn unsere Speculationen weniger kühn als die der Griechen sind, so ist es eben ihr Beispiel, das uns gelehrt hat, dafs der höchste Schwung der Phantasie und die scharfsinnigste Logik unseren Standpunkt nicht ändern, und dafs sie wirkungslos auf den regelmäfsigen Verlauf der Entwickelung der Erfahrungsbegriffe sind. Euklid mit seinem mächtigen mathematischen Verstand glaubte, dafs man mittelst Sehstrahlen aus den Augen heraus sehe, und Descartes, einer der gröfsten Denker aller Zeiten, konnte sich zu dem Begriff einer anziehenden Kraft noch nicht erheben.

Es ist die Meinung sehr verbreitet, dafs zwischen der griechischen und modernen Naturforschung bis zum 15. Jahrhundert eine Lücke bestehe, und so wird denn auch von den Geschichtsschreibern das Mittelalter als die Periode des Stillstands und das 15. Jahrhundert als die des Wiedererwachens der Wissenschaften bezeichnet.

Diese Ansicht ist, wenn man sie auf Europa bezieht, nur bedingt richtig, und kann nicht für die westlichen Theile Europa's, für Deutschland, England und das gegenwärtige Frankreich gelten, in welchen die griechische und römische Cultur im Mittelalter nicht erlöschen konnte, weil sie in diese Länder erst sehr viel später Eingang fand; man mufs sich daran erinnern, dafs das westliche Europa zur Zeit der hohen Schulen Athens von halbwilden Völkerschaften bewohnt war, die sich in Thierfelle kleideten, dafs unter Karl dem Grofsen die meisten Würdenträger und mächtigsten Barone des Reiches ihren eigenen Namen nicht schreiben konnten, und dafs noch im 13. Jahrhundert Rom der Mittelpunkt des Menschenhandels mit Christensklaven war, und zu Lyon und in den Küstenstädten der Ost- und Nordsee grofse Sklavenmärkte bestanden.

Die Bemühungen des grofsen Kaisers, der rohen und unwissenden Geistlichkeit seiner Zeit durch Gründung von Schulen geistige Bildung beizubringen, konnten keinen Erfolg haben, weil der Boden, auf dem sich die Cultur entwickelt, durch die Civilisation noch nicht vorbereitet war. Die Entwickelung der Cultur, d. i. die Erweiterung des geistigen Gebiets der Menschen, ist abhängig von der Zunahme der Erfindungen in den Bevölkerungen, welche den Fortschritt ihrer Civilisation bedingen; denn durch diese werden neue Thatsachen der Natur abgewonnen, welche für die Vermehrung der Erfahrungsbegriffe oder des Denkstoffs der Menschen durchaus unentbehrlich sind.

Zur Entwickelung der Wissenschaft, deren Mutter die Cultur ist, gehören noch andere Bedingungen; sie ist abhängig von der Entstehung einer Gesellschaftsklasse, die ihre Kräfte der Pflege des geistigen Gebiets, mit Ausschlufs eines jeden anderen Zwecks, zuwendet. Da die Männer, welche sich dieser Aufgabe widmen, keine Producte erzeugen, die sie gleich Waaren auf dem Markte zum Eintausch ihrer Lebensbedürfnisse verwerthen können, so kann eine solche Gesellschaftsklasse nicht eher entstehen, als bis sich in den Bevölkerungen ein gewisser Ueberschufs von Reichthum angesammelt hat, welchen dessen Besitzer zur Befriedigung ihrer materiellen Bedürfnisse nicht weiter nöthig haben; mit dem Eintreten dieses Zustandes machen sich erst die geistigen Bedürfnisse der Menschen geltend, und die besitzende Klasse tauscht dann einen Theil ihres Reichthums gegen die Mittel zur Bildung ihres Geistes aus.

Obwohl zwischen dem oströmischen Reich und Italien im Mittelalter ein ununterbrochener Verkehr und kein Hindernifs für die Verbreitung der byzantinischen Gelehrsamkeit bestand, so fand ihr Uebergang in die westlichen Länder bis zum 14. Jahrhundert dennoch nicht statt, weil die intellec-

tuelle Klasse in diesen noch nicht entstanden war, und mit ihr die Bedingungen zu ihrer Pflege und Fortentwickelung noch fehlten; es ist selbstverständlich, dafs die griechische Cultur sich nur in dem Verhältnifs im westlichen Europa fortentwickeln konnte, als die Civilisation der Bevölkerungen sich der des griechischen Alterthums näherte.

Es läfst sich leicht nachweisen, dafs die Civilisation der europäischen Bevölkerungen von dem Verfall der altgriechischen Staaten an fortwährend stieg, aber durch eigenthümliche Verhältnisse, die ich gleich berühren will, blieb sie eine Zeitlang ohne Einflufs auf den Fortschritt der Cultur, d. i. ihres geistigen Gebiets, daher denn eine scheinbare Lücke.

Was den Antheil betrifft, den die Erfindungen an der Entwickelung der Begriffe und Ideen in der Naturforschung haben, so reicht es hin, die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dafs z. B. die wahre Ansicht von der Bewegung der Erde und der Planeten von der Erfindung des Fernrohrs ausging; sowie denn alle Fortschritte der Astronomie von der Verbesserung der Sehwerkzeuge abhängig waren. Der Erfindung des Fernrohrs ging die Erfindung des farblosen Glases voraus. Die weitere Verbesserung der optischen Instrumente hing von der Erfindung des Flintgases und der von achromatischen Linsen ab, welche Newton für unmöglich hielt. Mit Galilei's Instrument hätten der Uranus und die Satelliten des Saturn nicht entdeckt werden können. Kopernikus hielt seine Ansicht nicht für „wahr", sondern für „einfacher und schöner", so wie wir die Begriffe eines Psychologen von „gut" und „schön" nicht in dem Sinne für wahr halten, wie $2 \times 2 = 4$ wahr ist, sondern für „angemessen", „tief" oder „erschöpfend".

Die chemische Analyse ist aus der Probirkunst der Metallurgen, die Mineralchemie aus der Apothekerkunst und

den technisch-chemischen Gewerben, die organische Chemie aus der Medicin hervorgegangen.

Die Wärmelehre hat sich durch die Dampfmaschinen, die Lehre vom Licht durch die Photographen erweitert.

In der Astronomie leisteten die Griechen das Höchste, was sie mit einem einfachen einzelnen Sinn vermochten; sie entdeckten das Gesetz der Reflexion des Lichtes, die arithmetischen Gesetze der Töne, den Schwerpunkt, das Hebelgesetz und das des hydrostatischen Drucks, und was sich mit Hülfe der Mathematik aus diesen Gesetzen und den astronomischen Beobachtungen entwickeln liefs; aller weitere Fortschritt war aber durch den Grad ihrer Civilisation beschränkt.

Die Quelle des Handels, des Reichthums und der Macht der griechischen Staaten in ihrer Blüthezeit war eine höchst entwickelte umfangreiche Industrie; Korinth lieferte, was wir die Birmingham- und Sheffieldwaaren nennen möchten; Athen war der Mittelpunkt der Fabrikationen, die sich in Leeds, Staffordshire und London vertheilt finden (Wollengewebe, Färbereien, Thonwaaren, Gold- und Silbergeräthe und Schiffsbau). Die Bürger waren Fabrikanten im gröfsten Mafsstab, Rheder und Handelsherren, die ihre Comptoire und Factoreien an allen Küsten des Schwarzen- und des Mittelmeeres hatten; die Männer der Wissenschaft waren Bürgersöhne und mit den Gewerben, der Industrie und dem Handel vertraut. Sokrates war ein Steinmetz, Aristoteles ein Apotheker (Arzneibereiter und Arzt), Plato und Solon dem Handel nicht fremd.

Der Gelehrte sprach und schrieb in Altgriechenland in derselben Sprache wie der Gewerbetreibende; in ihrer geistigen Bildung stand der letztere auf derselben Stufe wie der Philosoph, nur in der Richtung ihrer Kenntnisse lag ihre Verschiedenheit; demokratische Staatseinrichtungen verbanden

beide zu einem innigen persönlichen Verkehr und in der That scheinen die 38 Capitel von den „Problemen“ Nichts anderes zu sein, als Fragen von Gewerbetreibenden, Künstlern, Musikern, Architekten, Ingenieuren, welche Aristoteles, so weit seine Erfahrungsbegriffe reichten, zu lösen versuchte.

Kein anderes Land der alten Welt vereinigte bis zu Perikles in seinem gesellschaftlichen Zustand, in der engen Verbindung der productiven mit der intellectuellen Klasse, die nothwendigen Bedingungen zur Entstehung der Wissenschaft, in gleichem Grade, wie Griechenland. Aber Griechenland war ein Sklavenstaat, und in der Sklaverei lag der Bann, welcher die griechische Civilisation in eine bestimmte Grenze einschlofs und diese unüberschreitbar machte.

Alle Producte der griechischen Fabriken wurden durch Sklavenarbeit hervorgebracht. Zur Zeit der Blüthe Athens kamen auf 100 Bürger nahe 2000 Sklaven — eine Zahl, die einen Begriff von der aufserordentlichen Entwickelung der athenischen Industrie giebt.

Es ist klar, dafs ein Gewerbetreibender, ein Handwerker z. B., für sich allein nicht im Stande ist, mehr Werthe zu erzeugen, als er zum Erwerb der nothwendigsten Lebensbedürfnisse für sich und seine Familie bedarf; er mufs über die Kräfte von 20 und mehr Menschen nach Willkür verfügen können, wenn er einen Ueberschufs an Producten der Industrie erzeugen soll, grofs genug, um die Bedürfnisse von einem Theil der Bevölkerung des Landes, in dem er lebt, zu befriedigen; und alle Gewerbetreibenden zusammen im Lande müssen einen sehr viel gröfseren Ueberschufs produciren, wenn ihre Erzeugnisse Gegenstände des Ausfuhrhandels werden sollen. Dieses letztere Verhältnifs besteht in allen industriellen Handelsstaaten, und bestand in Griechenland; denn der im Lande sich anhäufende Reichthum an

edlen Metallen war nicht durch Ausraubung, sondern durch den Tausch griechischer Industrie-Erzeugnisse in anderen Ländern erworben, für deren Bevölkerungen sie mehr Werth als Gold und Silber hatten.

Der Fortschritt der griechischen Civilisation hing wesentlich ab von dem Uebergang des Sklavenstaats in einen freien Staat, welcher ohne die Benützung der Naturkräfte, vermittelt durch zusammengesetzte Werkzeuge, welche die Arbeit der Sklaven verrichten, undenkbar ist.

Es ist klar, dafs mit der Erfindung einer Maschine, welche eine gegebene Naturkraft, z. B. ein fallendes Wassergewicht, umsetzt in Arbeitskraft, und die Arbeit von 20 Menschen verrichtet, der Erfinder reich und die Sklaven zu freien Männern werden können, und dafs die natürliche Folge der Einführung von Maschinen eine Vermehrung der productiven Klasse, und damit der Anzahl der Erfinder und eine gesteigerte Production des Landes ist. Aber in einem Sklavenstaat ist die Anwendung der Naturkräfte und der Ersatz der Sklavenarbeit durch Maschinenarbeit so gut wie unmöglich, denn der Erwerb und Reichthum der besitzenden Klassen beruht in einem solchen Staat auf den Sklaven, und jeder einzelne Bürger sieht in der Einführung von Maschinen sein Vermögen thatsächlich bedroht, und wenn diese, wie in Griechenland, zu den Machthabern gehören, so vereinigen sich Regierung und Volk, um den bestehenden Zustand, d. i. die Sklaverei, dauernd zu machen; die Regierungen in der anscheinend weisen Absicht, der arbeitenden Bevölkerung ihren Lebensunterhalt zu sichern.

Nur der freie Mann und nicht der Sklave hat den inneren Antrieb und ein Interesse, Werkzeuge zu verbessern oder neue zu erfinden, und so sind dann an der Erfindung einer zusammengesetzten Maschine in der Regel die Arbeiter, die sie herstellen, als Miterfinder betheiligt. Die Steuerung und

der Regulator, welche zu den wichtigsten Theilen der Dampfmaschinen gehören, sind Erfindungen von Arbeitern.

Von einer Verbesserung der einmal eingeführten Betriebs- und Fabrikationsmethoden durch Sklaven, welche Arbeitsmaschinen sind, kann keine Rede sein.

Die *Freiheit*, d. i. die Lösung aller Bande, welche den Menschen hindern, die ihm von Gott verliehenen Kräfte zu seinem Besten zu verwenden, ist die Grundlage und wichtigste aller Bedingungen für den Fortschritt des Menschengeschlechts in Civilisation und Cultur.

Ein Blick auf China genügt, um den Einflufs zu verstehen, welchen der einfache Ausschlufs der Naturkräfte zur Verrichtung der menschlichen Arbeit durch Maschinen auf ein begabtes Volk hervorgebracht hat; seine hohe Civilisation ist hierdurch seit 2000 Jahren stabil gemacht worden.

In England, und namentlich in den Vereinigten Staaten Nordamerika's, wo veraltete, der Unwissenheit entsprungene Staatseinrichtungen und Gesetze die freie Verwendung der Kräfte der Menschen nicht hemmen, sehen wir dagegen einen stetigen Zuwachs von Reichthum, Macht und Civilisation, und man kann kaum einen Zweifel hegen, dafs in der Bevölkerung der freien Staaten Nordamerika's alle Bedingungen vorhanden sind, sich zur höchsten von den Menschen erreichbaren Cultur- und Civilisationsstufe zu entwickeln.

Ein moderner Staat, in welchem keine Gewerbefreiheit besteht, wo der Betrieb und die Ausdehnung eines Geschäftes von dem Willen unwissender Beamten abhängig ist, wo der freie Mann gehindert ist, den Ort zu wählen, den er für die Verwendung seiner Kräfte am passendsten findet, und zur Schliefsung der Ehe die Erlaubnifs seiner Herren bedarf — diefs ist der alte Sklavenstaat, in welchem der Kern des Volkes arm und ohne Empfänglichkeit für geistige und sitt-

liche Bildung, und dessen Reichthum und Macht ein täuschender Firnifs ist, den eine leichte Reibung hinwegnimmt.

Die Wirkung des Reichthums auf den Geist der productiven Klassen sehen wir in den Handelsstaaten, deren Handel aus der Industrie entspringt. Die Söhne der wohlhabenden Industriellen und Handelsherren wenden sich von dem Gewerbe ihrer Väter ab, welches die Quelle ihres Reichthums war; nicht der Erwerb von Geld, von welchem sie einen Ueberflufs besitzen, sondern der von Ehre und Ansehen wird ihr Ziel, sie widmen sich den Wissenschaften, dem Staats-, Militär- oder Kirchendienst, und in dieser Weise entspringt aus der productiven die intellectuelle Klasse.

In dem modernen Europa vererbt sich eine Fabrik nicht auf die dritte Generation, eben so gehen die meisten Handelshäuser in der zweiten schon in andere Hände über. Darauf beruht in einem freien Staat die Erneuerung der ganzen industriellen Bevölkerung mit jeder Generation und die stetige Wiederbelebung der Industrie; der reich gewordene Industrielle macht dem strebenden neue Erfindungen erzeugenden Mittellosen Platz, und so stellt sich ein Kreislauf im Staate her, wodurch seine Kraft und sein Reichthum stetig wachsen.

In Griechenland gestalteten sich die Verhältnisse in ganz anderer Weise; dort erzeugte, wie überall, der Reichthum die intellectuelle Gesellschaftsklasse, deren Lebensunterhalt durch die productive gesichert werden mufs, aber die letztere erneuerte und verjüngte in Griechenland sich nicht; der mittellose Freie war genöthigt auszuwandern, er konnte vielleicht eine Maschine, aber keine Sklaven erfinden, und ohne Sklaven war für ihn im Lande der Erwerb von Reichthum durch die Industrie versperrt; nur der Weg des Handels blieb einer Minderzahl offen.

Mit dem Aufhören des Kreislaufs im Staate, welcher die Industrie und das Productionsvermögen in der Bevölke-

rung erhält und ihren Fortschritt bedingt, war Griechenland an der Grenze seiner Civilisation und Cultur angekommen. Das reich gewordene Volk erzeugte keine Erfindungen mehr, und mit dem Mangel an neuen der Natur abgewonnenen Thatsachen versiegte die Quelle der zur Erweiterung des geistigen Gebiets, d. i. der Cultur, unentbehrlichen Erfahrungsbegriffe. Der Handel mit den Erzeugnissen des eigenen Landes mufste in Griechenland nach und nach übergehen in den Handel mit den Producten anderer Länder; dadurch konnte das angesammelte Kapital eine Zeit lang noch erhalten werden, aber der Lebensnerv des Sklavenstaats war Jahrhunderte vorher vertrocknet, ehe sich sein Verfall durch äufsere Merkzeichen kund gab.

Die Civilisation der Griechen wanderte durch das Römerreich und die Araber in alle Länder Europa's, und ihre stetige Fortentwickelung ist durch das ganze Mittelalter hindurch in der Zunahme der Erfindungen augenfällig; am Ende des 15. Jahrhunderts finden wir bereits eine ausgebildete Algebra und Trigonometrie, die Decimaleintheilungen bei Rechnungen, den verbesserten Kalender, und in dem Gebiete der Medicin eine völlige Umwälzung vorbereitet; wir finden bewunderungswürdige Fortschritte im Bergbau und in den Hüttenprocessen, in der Färberei, Weberei, Gerberei, in der Glasmacherkunst, in der Ingenieur- und Baukunst, und namentlich in dem Gebiete der Chemie. Das Papier, das Fernrohr, die Schiefswaffen, die Uhren, das Stricken mit Stricknadeln, die Tischgabeln, die Hufeisen, die Glocken, Kamine und Schornsteine, die Holzschneide- und Kupferstecherkunst, die Drahtziehmaschinen, die Stahlbereitung, das Tafelglas, der Spiegelbeleg mit Blei- und Zinn-Amalgam, die Wind-, Poch- und Sägemühlen wurden erfunden, die Getreidemühlen und der Webstuhl verbessert.

Diese Erfindungen geben einen Begriff von dem Fortschritt der Civilisation im westlichen Europa, und an sie und die geographischen Entdeckungen knüpfen sich alle Errungenschaften auf dem Gebiete des Geistes im 15. Jahrhundert; wir finden einen blühenden Handel, der von Genua, Pisa, Venedig und den Küstenstädten der Nord- und Ostsee aus ganz Europa umfafst, und es mit dem Orient, Arabien und Indien verbindet, und als Grundlage desselben eine umfangreiche Industrie in den gewerbfleifsigen niederländischen, italienischen, deutschen und englischen Städten; wir sehen in diesen einen freien, wohlhabenden Bürgerstand in gesteigerter Tüchtigkeit erstehen und aus ihm naturgemäfs, in Folge des angesammelten Reichthums, aus bürgerlichen Elementen die intellectuelle Gesellschaftsklasse sich entwickeln. Von da an begann die Fortentwickelung der griechischen und römischen Cultur.

In der ersten Zeit gingen die Kräfte des neu entstehenden Gelehrtenstandes in den Bemühungen auf, die Erbschaft der geistigen Schätze anzutreten, welche das Alterthum hinterlassen hatte; und so lange die Gelehrten selbst noch zu lernen hatten und Schüler waren, und in ihnen die griechische und römische Cultur noch nicht lebendig, d. i. der Fortentwickelung fähig geworden war, konnten sie ihren Beruf, Lehrer des Volkes zu sein, wirksam nicht erfüllen; sie wandten sich sogar, und nicht ohne Grund, von dem Volk und seiner Sprache ab, denn die Literatur ihres Landes bot ihnen kaum etwas, was würdig war, ihren von den Vorbildern des Alterthums erfüllten Geist anzuziehen und zu fesseln.

Die Stellung und Beschäftigung der damaligen Gelehrten wirkten zusammen, um sie von dem Verkehr mit den productiven Klassen abzuschliefsen, und so giebt denn die Literatur dieser Zeit keinen Aufschlufs über die Civilisations- und Culturstufe des Volks; denn das in der Bevölkerung

circulirende und in ihr Denken eingedrungene Wissen, das aus der erworbenen näheren Bekanntschaft mit den physischen Gesetzen und im Verhältnifs zu der Summe ihrer richtigeren Ideen von den Dingen und ihren Beziehungen zu einander sich entwickelt, war noch nicht in Büchern gesammelt und den Gelehrten völlig fremd.

Die Annäherung der intellectuellen und productiven Classe wurde durch die Abschliefsung des gelehrten Standes kaum aufgehalten, weil der gewerbtreibenden und industriellen Bevölkerung bis zum 14. Jahrhundert, das nothwendige Mittel hierzu, in der sehr wenig ausgebildeten Schriftsprache fehlte. An der Stelle der Gelehrten wirkten die Meistersänger in ihren Singschulen erfolgreich für die Entwickelung und Verbreitung der Sprache in Wort und Schrift, in den bürgerlichen Kreisen; bis dahin war die productive Classe zum Austausch und zur Vermehrung ihrer Erfahrungen ausschliefslich auf den persönlichen Verkehr durch Reisen angewiesen, sie war eine wandernde Gesellschaftsclasse; aber mit dem Erwerb der Schriftsprache wurden die von ihr erworbenen Thatsachen und Erfahrungen gesammelt und verbreitbar gemacht, und Schreiben und Lesen, vorher unbekannte Künste, wurden von der Bevölkerung, als höchst wichtige Mittel zum Austausch und zur Vermehrung ihrer Kenntnisse, zunächst in den Städten erkannt, deren Industrie mit einer wandernden Bevölkerung unverträglich war. In diesen Städten wurden die ersten Volksschulen gegründet.

Der Drang, die Kenntnisse des Alterthums durch Schulen zu verbreiten, war in der gelehrten Classe eben so stark, wie die Begierde in der productiven nach Unterricht. Beide Umstände steigerten vereint die Nachfrage nach Büchern, und die Schwierigkeit, diese durch Abschreiber zu befriedigen, rief in der Mitte des 15. Jahrhunderts die Erfindung des Buchdrucks hervor. Ein Jahrhundert früher

würde sie ohne allen Einflufs auf die Geistesentwickelung gewesen sein; von der Zeit an, in welche sie fiel, datirt eine neue Periode in der Geschichte der Cultur.

Ueberblickt man die Literatur am Ende des ersten Jahrhunderts, nach dem Druck des ersten Buchs mit beweglichen Lettern, so wird man von Erstaunen erfüllt, über den Umfang und die Bedeutung der Leistungen in den Gebieten der Naturwissenschaften und Medicin, und über die aufserordentliche Masse von Thatsachen und Erfahrungen, welche das Mittelalter in der Astronomie, der Technik, der Ingenieurkunst, den Gewerben und der Industrie erworben und vererbt hatte, und die jetzt von den geistig gebildeten Schülern der gelehrten Schulen, welche den producirenden Classen am Nächsten standen, nämlich den Aerzten, gesammelt wurden. Im 16. Jahrhundert waren die Aerzte die Begründer der modernen Naturwissenschaften, sie nahmen Theil an der Verbreitung und Erweiterung des griechischen Wissens, und waren die Vermittler der geistigen Bildung des Volks.

Es vergingen aber wieder anderthalb Jahrhunderte, ehe die von ihnen gesammelten und erworbenen Kenntnisse, geordnet und umfänglich und vollständig genug waren, um als Lehrmittel an den Universitäten wirksam zu sein; bis dahin hatte die fremde Sprache, in der sie niedergelegt wurden, welche allen Gelehrten in Europa geläufig war, den nicht hoch genug zu schätzenden Vortheil, die Männer aller europäischen Länder, die ihre Kräfte dem Aufbau der Wissenschaften widmeten, zur Lösung ihrer hohen Aufgaben zu vereinigen. Ohne die gemeinsame lateinische Sprache wäre ihr fruchtbringendes Zusammenwirken unmöglich geworden; erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts fiel mit ihrem Ausschlufs in den Schulen und der Literatur die letzte Schranke, welche die intellectuelle Classe von der produ-

cirenden getrennt hatte; beide sprachen wieder, wie im alten Griechenland, dieselbe Sprache und verstanden einander, denn Wissenschaft, Schule und Dichtkunst wirkten zusammen, um einen gleich hohen Grad von geistiger Bildung in allen Ständen zu verbreiten.

Mit dem Erlöschen des Sklaventhums der alten Welt und der Vereinigung *aller* Bedingungen der Fortentwickelung des menschlichen Geistes gestalten sich von da an Fortschritte in der Civilisation und Cultur, welche ohne Ende, unzerstörbar und unvergänglich sind.

In der Naturforschung ist in dem natürlichen Verlauf ihrer Ausbildung eine Wandlung eingetreten. Eine Zeit lang hatte sie die meisten Thatsachen, aus denen sie die Erfahrungsideen durch ihre Gedankenarbeit entwickelte, von den Metallurgen, den Ingenieuren, den Apothekern, überhaupt den Industriellen, empfangen, und deren Erfindungen in Begriffe aufgelöst, welche die producirende Classe in der Form von Erklärungen zurückempfing und in ihrem Geschäftsbetrieb verwerthete.

Die Scheu der practischen Classe vor der Theorie verlor sich damit; der Gewerbtreibende, Techniker, Landwirth, Arzt fragt, wie ehedem in Griechenland, den gelehrten Theoretiker um Rath.

Eine neue Wandlung begann, als der gelehrte Naturforscher, der Lehrer der Medicin, das technische Geschick und die Kunstfertigkeit der practischen Classe sich erworben, und als die productive Classe dagegen sich die von den Gelehrten festgestellten Gesetze und wissenschaftlichen Grundsätze angeeignet hatte.

In der Verfolgung seiner Ziele ist hierdurch der gelehrte Forscher selbstständig und zum Erfinder, der Industrielle und Gewerbtreibende, der Landwirth, zum selbstständigen Forscher, zum geistig freien Menschen geworden.

Unserem Blick in die Zukunft entfaltet sich ein lebensvolles Bild einer unendlichen, an Erfolgen reichen Thätigkeit.

Die Vergangenheit erscheint uns jetzt in einem anderen Lichte.

Wir erkennen den Streit der mittelalterlichen Scholastik und Geistlichkeit mit der Naturforschung als ganz gleichgültige Ereignisse; ihr Widerstand beruhte darauf, dafs man eine Lehrmeinung von einer Thatsache damals noch nicht zu unterscheiden wufste. Die vereinigte geistliche und weltliche Macht konnten die Erfindung des Fernrohrs und des Seecompasses und die Entdeckung des Sauerstoffs nicht hindern und deren Wirkung auf den Geist der Menschen nicht unterdrücken. Man kann ein Buch, aber keine Thatsache verbrennen.

Mit dem Beweis, dafs die Erde ein kleiner Planet sei, der sich um die Sonne bewegt, verlor die frühere Vorstellung vom „Himmel“ und mit der Erklärung des Feuers, die Vorstellung von der „Hölle“ ihren Inhalt; mit der Entdeckung des Luftdrucks hatte der Glaube an Hexerei und Zauberei keinen Boden mehr, denn mit dem „Abscheu“ vor dem leeren Raum, verlor die Natur ihr „Wollen“, ihre Liebe und ihren Hafs. Mit diesen Entdeckungen begann der Mensch seine Stärke und Stellung im Universum zu fühlen.

Was die Scholastik betrifft, so würden Aristoteles und Plato, wären sie lebendig aus ihren Gräbern auferstanden, als Lehrer in den scholastischen Schulen des Mittelalters, die Zunahme in der Erkenntnifs, wegen des Mangels an zuwachsenden Erfahrungsbegriffen, nicht haben fördern können. Die Logik der Scholastiker und die darauf gebaute geistige Turnkunst, war das Beste, was ihrer Zeit und der zukünftigen entsprach; ihre feindliche Stellung gegen die spätere Naturforschung war für den Fortschritt ohne alle Bedeutung.

Wäre die ganze Staats- und Kirchengewalt im Bunde mit der Naturwissenschaft gewesen, so würde sie dennoch um keinen Schritt weiter sein als sie ist, und sich nicht früher oder anders entwickelt haben.

Wenn Jemand eine Rechnung anstellen wollte über die Wirkung, welche Luther auf unsere Zeit und unseren Standpunkt, *mit* den damaligen grofsen Entdeckungen in dem Gebiete der Natur, hervorgebracht hat, und welche Wirkung diese *ohne* Luther hervorgebracht haben würden, so kommt ein eigenes Facit heraus.

Wir wissen jetzt, dafs die Ideen der Menschen nach bestimmten Gesetzen der Natur und des menschlichen Geistes organisch sich entwickeln, und sehen den Baum menschlicher Erkenntnifs, den die Griechen gepflanzt, auf dem Boden der Civilisation und mit dessen Pflege, wachsen und sich entwickeln ohne Unterbrechung, und im Sonnenschein der Freiheit blühen und Früchte tragen zur richtigen Zeit. Wir haben erfahren, dafs seine Aeste durch äufsere Gewalt gebogen, aber nicht gebrochen werden können, und dafs seine feinen und zahllosen Wurzeln so tief und verborgen liegen, dafs sich ihr stilles Schaffen der Willkür der Menschen völlig entzieht.

Die Geschichte der Völker gibt uns Kunde von den ohnmächtigen Bemühungen der politischen und kirchlichen Gewalten, um Erhaltung des körperlichen und geistigen Sklaventhums der Menschen; die künftige Geschichte wird die Siege der Freiheit beschreiben, welche die Menschen durch die Erforschung des Grundes der Dinge und der Wahrheit errangen; Siege mit Waffen, an denen kein Blut klebt, und in einem Kampf, in welchem Moral und Religion sich nur als schwache Bundesgenossen betheiligten.

Ueber Itaweinsäure, eine Isomere der Citraweinsäure;

von Dr. *Theodor Wilm.*

Im Band CXXVI dieser Annalen zeigte Carius, dafs die Elemente der unterchlorigen Säure als Hydrat direct an mehrere Körper, unter anderen auch an Citraconsäure, addirbar seien. — Es ist ihm so gelungen, die Citramalsäure und Citraweinsäure darzustellen, von denen erstere mit der Aepfelsäure, die zweite der Weinsäure homolog ist. — Er sprach an demselben Ort die Vermuthung aus, dafs auch wahrscheinlich die Itacon- und Mesaconsäure isomere Producte liefern würden. — Ich habe die Itaconsäure mit Unterchlorigsäurehydrat behandelt und erlaube mir im Folgenden die Resultate anzuführen.

Darstellung von Itaconsäure. — Es wurde zunächst durch trockene Destillation von zuvor auf dem Wasserbade entwässerter Citronensäure, und zwar so lange, bis die übergehende Flüssigkeit sich hellbraun färbte, Citraconsäure dargestellt. — Trocknet man die im Handel vorkommende Citronensäure nicht vorher, so erhält man ein so wasserhaltiges Destillat, dafs das Auskrystallisiren der Itaconsäure später sehr verzögert wird, andererseits aber durch Eindampfen dieses Destillats mit den Wasserdämpfen Citraconsäure verloren geht. — Nachdem die beiden Schichten des Destillates, die wässerige Schicht und die darunter befindliche ölige von Citraconsäureanhydrid sich unter Bildung einer concentrirten Lösung von Citraconsäure vereinigt haben, benutzt man diese zur Darstellung von Itaconsäure.

Die gewöhnliche Methode, die Citraconsäure durch Erhitzen ihrer Lösung auf 100° in offenen Gefäfsen in Itaconsäure überzuführen, gestattet nur unter Anwendung grofser

Mengen von Material verhältnifsmäfsig kleine Mengen von Itaconsäure darzustellen. — Ich habe daher versucht, durch Erhitzen von Citraconsäure in concentrirter Lösung auf 120 bis 130° in zugeschmolzenen Röhren die Umwandlung in Itaconsäure auszuführen. — In der That geht hierbei die Umwandlung *sicher* und *vollständig* vor sich, so dafs sich diese Methode vor allen anderen besonders empfiehlt. — Nach dem Erhitzen bildet, wenn das Destillat aus einer vorher gut entwässerten Citronensäure stammte, der Inhalt der Röhren eine weifse Krystallmasse von Itaconsäure, oder, war die Citronensäure noch wasserhaltig, so krystallisirt doch die Itaconsäure nach dem Oeffnen der Röhren und Abdampfen sehr leicht. — Die auf letztere Weise und bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit erhaltenen Krystalle bilden grofse, stark glänzende, farblose Rhombenoctaëder, die zu einer zusammenhängenden harten Kruste vereinigt sind, während die schon im zugeschmolzenen Rohr aus concentrirterer Lösung entstandenen Krystalle lange feine Säulen zeigen, die ein dichtgedrängtes Krystallconglomerat darstellen. — Beim Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren zeigte sich fast gar kein Druck.

Da die Addition nach den von Carius angestellten Versuchen nur in neutraler Lösung vor sich geht, so hätte sich in diesem Falle das itaconsaure Baryum am Zweckmäfsigsten geeignet, indem nach der Addition durch einfaches Ausfällen des Baryts vermittelst Schwefelsäure das entstandene neue Product leicht rein zu erhalten gewesen wäre. — Ich habe mich aber durch Versuche überzeugt, dafs das itaconsaure Baryum entgegen den Angaben sehr schwer löslich ist und war daher genöthigt, das itaconsaure Natrium als leicht lösliches Salz anzuwenden.

Die Ausführung der Addition geschah, indem eine etwa 1 pC. haltige Lösung von Unterchlorigsäurehydrat, nach der von Carius angegebenen Methode dargestellt, mit dem darin aufgeschlämmten Quecksilberoxychlorid in kleineren Antheilen unter fortwährendem Bewegen zu der nicht über 2 pC. itaconsaures Natrium haltenden Lösung gefügt wurde, während zugleich durch Einstellen des Gefäfses in Eiswasser die Flüssigkeit kalt gehalten und vor Licht geschützt wurde. — Nach fünf bis zehn Minuten war der Geruch nach unterchloriger Säure vollständig verschwunden und an seiner Stelle ein an Chloroform erinnernder angenehmer Geruch getreten.

Es ist nicht gleichgültig, ob man in mehr oder weniger verdünnter Flüssigkeit arbeitet; ferner auch nicht, ob man die Lösung des itaconsauren Natriums zu der unterchlorigen Säure, oder umgekehrt, setzt. Bringt man eine concentrirte Lösung des itaconsauren Natriums zu einer solchen von unterchloriger Säure, so wirken beide Körper so heftig auf einander ein, dafs völlige Zersetzung eintritt; es entstehen unter beträchtlicher Erhitzung und Aufschäumen Kohlensäure und ein chloroformähnlich riechender Körper (wie unter ähnlichen Umständen aus der Citraconsäure); da hierbei die ganze Menge der unterchlorigen Säure zur Zersetzung einer viel kleineren Menge von itaconsaurem Salz verbraucht wird, so findet sich nach Beendigung der Reaction der gröfste Theil der letzteren unverändert in der Flüssigkeit.

Nachdem der Geruch der unterchlorigen Säure verschwunden war und die Lösung Indigo nicht mehr entfärbte, wurde vom Quecksilberoxychlorid abfiltrirt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet und das Filtrat vom Schwefelquecksilber eingedampft. — Wider Erwarten enthielt dieses Product kein gebundenes Chlor, es hatte sich also wahrscheinlich das erst entstandene Additionsproduct $C_5H_7ClO_5$, da es als Salz,

wenn auch in schwach saurer Lösung vorhanden war, beim Eindampfen dieser Lösung zersetzt, nach der Gleichung :

$$C_5H_7ClO_5 + O\begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix} = C_5H_8O_6 + HCl.$$

Dafs die erwähnte Addition wirklich stattfand, habe ich nachgewiesen, indem ich das Product aus der vom Quecksilber befreiten Lösung vor der Concentration mit Aether auszog; durch Abdestilliren des Aethers erhält man aus der ätherischen Lösung eine chlorhaltige Säure, deren Analyse indefs zeigte, dafs sie schon eine theilweise Veränderung nach der eben genannten Reaction erlitten habe, und die durch Behandeln mit Alkalien leicht in die nachher zu beschreibende Weinsäure übergeht. — Wegen dieser, auf der äufserst leichten Bildung einer Weinsäure beruhenden Schwierigkeit, die chlorhaltige Säure rein zu erhalten, habe ch von deren Isolirung bisher abgesehen, und zunächst nur die nach der angegebenen Reaction daraus entstehende Weinsäure untersucht.

Die Darstellung dieser letzteren aus der wie oben angegeben erhaltenen, vom Schwefelquecksilber filtrirten Lösung kann in zweierlei Weise geschehen : 1) Entweder man dampft die Flüssigkeit ab, verjagt durch wiederholtes Lösen des Rückstandes in Wasser und Abdunsten die freie Chlorwasserstoffsäure. Der braune Rückstand enthält, aufser dem Natriumsalz der Weinsäure, Chlornatrium; er wird in Wasser gelöst und in *ammoniakalischer* Lösung mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag, bestehend aus dem Bleisalz der Weinsäure und Chlorblei, mit möglichst wenig Wasser bis zur Entfernung des Natriums gewaschen, darauf in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem Filtrat zunächst der gröfste Theil der noch vorhandenen Chlorwasserstoffsäure durch vorsichtiges Abdampfen, der Rest der letzteren aber aus der Lösung des Abdampfrückstandes durch

vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Silber in der Kälte entfernt; das Filtrat vom Chlorsilber und überschüssigen kohlensauren Silber mufs durch Schwefelwasserstoff von etwas gelöstem Silber befreit werden, worauf die filtrirte Flüssigkeit durch vorsichtiges Verdampfen zuletzt im luftverdünnten Raume die reine Säure hinterläfst. Oder 2) man setzt dem wie in 1) erhaltenen, aus Chlornatrium und Natriumsalz der Weinsäure bestehenden Abdampfrückstand etwas mehr als die der angewandten Itaconsäure äquivalente Menge Schwefelsäure zu, dampft zur Trockne ab und zieht den Rückstand, welcher im Wesentlichen aus schwefelsaurem Natrium und freier Weinsäure besteht, wiederholt mit Alkohol aus. Nach Entfernen des letzteren aus der Lösung durch Verdampfen bleibt eine, nur geringe Mengen Chlornatrium und Chlorwasserstoffsäure enthaltende Säure zurück, welche sich jetzt sehr leicht durch Darstellung des Bleisalzes reinigen läfst.

Die reine Säure ist eine glasige amorphe Masse von besonders in gelinder Wärme honigartigem Geruch; sie zerfliefst an der Luft zu einer dicken zähen Flüssigkeit und ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Ich habe sie nicht krystallisirt erhalten können. — Mit Wasserdämpfen ist sie bei 100° nicht unerheblich flüchtig; in ganz concentrirter Lösung aber zersetzt sie sich unter Bildung einer Pyrosäure, die ich weiter unten zu besprechen habe. — Sie ist eine starke Säure, welche 2 Atome Wasserstoff leicht durch Metall ersetzen läfst. Die Salze krystallisiren zum Theil, das Kalium- und Natriumsalz nicht, weder das saure noch das neutrale. Sie verhindert die Fällung von Eisenoxyd und Kupferoxyd durch Alkalien.

Wie sich aus den Eigenschaften der Salze dieser aus Itaconsäure gewonnenen, der Weinsäure in der Zusammensetzung homologen Säure ergiebt, ist dieselbe verschieden

von der in analoger Weise von Carius aus Citraconsäure dargestellten und von ihm Citraweinsäure genannten Säure; es liefert also die isomere Itaconsäure in der That eine isomere Weinsäure, die ich aus diesem Grunde *Itaweinsäure* zu nennen vorschlage.

Itaweinsaures Calcium. — Dieses Salz erhält man leicht durch Neutralisation der Säure mit Kalkwasser; beim Eindampfen der Flüssigkeit scheidet es sich in weifsen krystallinischen Massen aus, deren Krystallform aber nicht bestimmbar war. Es ist in Wasser sehr schwer löslich.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

Durch Glühen von 0,2105 Salz 0,0571 Kalk, und bei dem Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,2974 Substanz 0,3023 Kohlensäure und 0,1085 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_5H_6Ca_2O_6 + aq.$
Kohlenstoff	27,72	28,44
Wasserstoff	4,00	3,32
Calcium	18,80	18,95
Sauerstoff	—	49,29
		100,00.

Die Analyse stimmt mit der angegebenen Formel schlecht überein, und dasselbe fand in ganz ähnlicher Weise bei zahlreichen anderen Analysen statt; die Differenzen erklären sich aber aus einem etwas gröfseren Wassergehalte des Salzes, nämlich $1^1/_2$ Aeq. etwa, wofür sich 27,85 Kohlenstoff und 18,57 Calcium berechnen; in der That verliert auch das lufttrockene Salz beim Erwärmen auf 170° allmälig ohne Zersetzung 5,96 pC. Wasser, während die Rechnung für $C_5H_6Ca_2O_6 + 1^1/_2$ aq. 6,27 pC. Wasser verlangt. Bei stärkerem Erhitzen wird das Salz verändert, und ich mufs mich, da auch durch Trocknen bei 100° kein constanter Wassergehalt erzielt werden konnte, auf die gemachte Angabe beschränken.

Itaweinsaures Baryum. — Durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts durch

Kohlensäure und Eindampfen entsteht eine glasige, amorphe, rissige Salzmasse, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte, weder durch Stehenlassen über Schwefelsäure, noch unter der Glocke der Luftpumpe. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und bildet als Pulver damit übergossen eine zähe Masse. Das auf diese Weise erhaltene Salz scheint ein Gemisch variabler Mengen von saurem und neutralem Salz zu sein, denn die Baryumbestimmung ergab statt 45,8 pC. Ba 37,5 pC. Versetzt man aber einen Theil der Säure mit Barytwasser in geringem Ueberschufs unter möglichstem Luftabschlufs, so erhält man eine Trübung von flockigem Baryumsalz, die sich allmälig vermehrt und durch längeres Stehen zu durchsichtigen krystallinischen Massen vereinigt. Da das neutrale Salz in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist, so setzte ich gleich nach der Neutralisation mit Barytwasser Alkohol zu, wodurch das Salz als weifser, ziemlich dichter Niederschlag gefällt wird. — Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet und dann bis 100 bis 110° erhitzt. Hierbei wird es zähe, teigig, zerfliefst und schmilzt, wird blasig und erstarrt dann zu einer amorphen Masse.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab :

0,3077 Grm. Salz gaben durch Glühen 0,2005 kohlensauren Baryt, und beim Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,2921 Salz 0,2110 Kohlensäure und 0,0900 Wasser.

0,2223 Grm. Baryumsalz gaben 0,1455 kohlensauren Baryt, und durch Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,2053 Baryumsalz 0,1485 Kohlensäure und 0,0450 Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	1)	2)	$C_5H_6Ba_2O_6$
Kohlenstoff	19,8	19,76	20,06
Wasserstoff	3,4 *)	2,43	2,01
Baryum	45,3	45,47	45,81
Sauerstoff	—	—	32,12
			100,00.

*) Die Wasserstoffbestimmung mifsglückte in der ersten Analyse.

Itaweinsaures Zink. — Es gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem zuerst dargestellten Baryumsalz. Neutralisirt man die Säure mit kohlensaurem Zink und dampft ein, so bleibt ein hellgelber, harziger, syrupähnlicher Rückstand, der zur Trockene gebracht eine amorph-glasige Salzmasse bildet. — Ganz analog verhält sich das *Kupfersalz*, welches durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kupfer erhalten wurde. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich.

Itaweinsaures Blei.. — Neutralisirt man die Säure mit Ammoniak in der Wärme und versetzt dann mit essigsaurem Blei, so fällt zuerst etwas basisches unlösliches Salz, welches abfiltrirt wird. Aus dem sauer reagirenden Filtrat scheidet sich beim Stehen oder Abdampfen eine schöne Krystallisation des neutralen Bleisalzes ab.

Die Krystalle bilden schöne monoklinometrische Tafeln, deren scharfe Ecken jedesmal abgestumpft sind, von aufserordentlich starkem Glanze. Sie sind in Wasser sehr schwer löslich.

Bei 100° getrocknet ergaben sie, analysirt, folgende Zahlen :

0,3452 Grm. Bleisalz gaben 0,2826 schwefelsaures Blei, und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4133 Grm. Salz 0,2462 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.

0,2164 Grm. Bleisalz gaben 0,1787 schwefelsaures Blei, und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2397 Grm. Salz 0,1449 Kohlensäure und 0,0380 Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $C_5H_6Pb_2O_6$
	1)	2)	
Kohlenstoff	16,23	16,47	16,25
Wasserstoff	1,86	1,75	1,62
Blei	55,93	56,37	56,14
Sauerstoff	—	—	25,99
			100,00.

Dieses Salz ist das best characterisirte und unterscheidet sich wesentlich von dem citraweinsauren Blei, welches nicht

krystallisirt und gleich beim Versetzen der Säure oder der neutralen Alkalisalze mit essigsaurem Blei gefällt wird. — Ein basisches Salz erhält man beim Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Versetzen mit essigsaurem Blei. Es ist dasselbe Salz, welches bei der oben beschriebenen Darstellung der Itaweinsäure entstand.

Das *Silbersalz* ist ein sehr voluminöser Niederschlag, der aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes durch salpetersaures Silber gefällt wird. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, da es in Wasser reichlich löslich ist. Beim Kochen dieser Lösung bräunt sich die Flüssigkeit von abgeschiedenem Silber, und es läfst sich daher das Salz nicht aus Wasser umkrystallisiren, wie das citraweinsaure Silber. Es wurde unter der Glocke der Luftpumpe vor Licht geschützt getrocknet und analysirt.

0,2369 Grm. Silbersalz gaben 0,1714 Chlorsilber, und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2733 Grm. Salz 0,1713 Kohlensäure und 0,0540 Wasser.

0,2677 Grm. Silbersalz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1710 Kohlensäure und 0,0546 Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $C_5H_6Ag_2O_6$
	1)	2)	
Kohlenstoff	17,08	17,40	15,87
Wasserstoff	2,19	2,24	1,58
Silber	54,45	54,45	57,14
Sauerstoff	—	—	25,41
			100,00.

Dieses Salz scheint der Analyse zufolge ähnlich wie das nach der einen Methode erhaltene Baryumsalz ein Gemenge von saurem und neutralem Salz zu sein.

Ob die beiden nun bekannten isomeren Säuren Citraweinsäure und Itaweinsäure der gewöhnlichen Weinsäure, $C_4H_6O_6$, wirklich homolog sind, oder diese Beziehung nur

in der Zusammensetzung der Körper besteht, mufste erst durch eingehendere Untersuchung der beiden neuen Säuren geprüft werden. — Ich habe daher das Verhalten der Itaweinsäure bei trockener Destillation untersucht, einer Reaction, welche für die Weinsäure und die ihr nahe stehenden Säuren bekanntlich so characteristisch ist.

Erhitzt man Itaweinsäure im Destillationsgefäfse, so beginnt sie bei etwa 125° unter Sieden sich in Kohlensäure, Wasser und eine neue Säure, die sich im Retortenhalse als ölige Streifen condensirt, zu zersetzen; bei 170° bräunt sich der Rückstand, bei 190 bis 230° gehen brenzlich riechende Producte über, die das Destillat gelb färben, wefshalb hier die Operation beendigt werden mufs. Im Rückstande bleibt etwas Kohle.

Die neue Säure ist bei 100° mit Wasserdämpfen reichlich flüchtig, und ist es daher nöthig, das Destillationsproduct durch Abdampfen bei sehr niederer Temperatur, oder besser über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume vom Wasser zu befreien. Ich habe die Säure nicht krystallisirt, sondern nur als zähflüssige Masse erhalten können; sie besitzt einen eigenthümlichen sauren Geruch, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen völlig ohne Zersetzung und ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Eben so wenig wie die freie Säure habe ich auch die Salze derselben krystallisirt erhalten können. Die Säure scheint wie die ihr homologe Brenztraubensäure nur 1 Atom Wasserstoff leicht durch Metalle vertreten zu lassen.

Das *Baryumsalz* erhält man durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser und Abdampfen als glasige amorphe Masse; dasselbe gab bei 100° getrocknet folgende analytische Resultate:

0,1108 Grm. Baryumsalz gaben durch Glühen 0,0625 kohlensauren Baryt, und durch Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,3624 Grm. Salz 0,3592 Kohlensäure und 0,1159 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_4H_5BaO_3 + aq.$
Kohlenstoff	27,01	26,89
Wasserstoff	3,53	3,36
Baryum	38,70	38,38
Sauerstoff	—	31,37
		100,00.

Das *Bleisalz* erhält man durch anhaltende Digestion in der Wärme der Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei und Abdampfen als blasige amorphe Masse. Es ist nach dem Trocknen in Wasser sehr schwer löslich, dennoch aber so sehr hygroscopisch, dafs es schwer zu pulvern ist, und fast wie Chlorcalcium an der Luft zerfliefst. Das noch feuchte Salz schmilzt bei 100° zu einer klaren Flüssigkeit und hinterläfst nach dem Trocknen poröse durchscheinende Kügelchen.

0,1457 Grm. Bleisalz gaben 0,1070 schwefelsaures Blei; in 100 Theilen 50,17 pC., berechnet 50,60.

Das *Silbersalz* ist löslich und so unbeständig, dafs die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber schon in der Kälte allmälig metallisches Silber abscheidet.

Leider mufs ich mich *für jetzt* auf obige Mittheilungen über die neue Säure beschränken. — Die wenigen Analysen der Salze lassen indefs schon jetzt keinen Zweifel mehr, dafs die Zusammensetzung der Säure die nach der Formel $C_4H_6O_3$ ist. Die Säure ist daher der Zusammensetzung nach der Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$, homolog. Ihre Entstehung aus Itaweinsäure beweist eben so wohl die wirkliche Homologie derselben mit der Brenztraubensäure, als auch die wirkliche Homologie der Itaweinsäure (und der isomeren Citraweinsäure) mit der gewöhnlichen Weinsäure. Die Reaction der Zersetzung durch trockene Destillation ist bei beiden :

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = CO_2 + H_2O + \underset{\text{Brenztraubensäure}}{C_3H_4O_3}$$

$$\underset{\text{Itaweinsäure}}{C_5H_8O_6} = CO_2 + H_2O + \underset{\text{Brenzitatraubensäure}}{C_4H_6O_3}$$

Ich schlage daher auch für diese neue Säure den Namen *Brenzitatraubensäure* vor.

Schliefslich erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Carius, in dessen Laboratorium diese Untersuchungen ausgeführt worden sind, für seine mir von ihm reichlich zu Theil gewordene Hülfe meinen besten Dank zu sagen.

Marburg, im August 1866.

Untersuchungen über die Dampfdichten;

von *A. Cahours* *).

Die Untersuchung der Zahlen, welche die Dampfdichten der jetzt so zahlreichen verschiedenen organischen Verbindungen ausdrücken, zeigt, dafs in der Mehrzahl der Fälle diese Dämpfe, von 25 bis 30° höchstens an oberhalb des Siedepunktes der sie liefernden Substanz, sich wie vollkommene Gase verhalten, während das Molecul dieser Substanz gewöhnlich 4 Vol. Dampf repräsentirt. Einige Verbindungen machen jedoch eine Ausnahme von dieser Regel und ergeben unter den eben angegebenen Umständen Zahlen, die von den nach der Theorie zu erwartenden sehr verschieden sind und keiner bestimmten Gruppirung angehören.

Mehrere unorganische Verbindungen : die schweflige Säure, die Kohlensäure, das Cyan und das Phosphorsuperchlorid unter anderen, führen zu Beobachtungen derselben

*) Compt. rend. LXIII, 14.

Art. Ein unzerlegbarer Körper, der Schwefel, zeigt dieselbe Eigenthümlichkeit, wie H. Sainte-Claire Deville und Troost in ihrer schönen Arbeit über die Bestimmung der Dampfdichten bei hohen Temperaturen erkannt haben.

Da der Schwefel gegen 500° Zahlen ergiebt, welche $^1/_3$ Vol. Dampf entsprechen, während dieser Körper zwischen 860 und 1040° eine constante Zahl giebt, welche 1 Vol. repräsentirt, so dafs zwischen diesen Grenzen der Schwefeldampf dem Sauerstoff ganz vergleichbar wird; da die Essigsäure und die Ameisensäure, die erstere bei 150° und die letztere bei 120°, Zahlen geben welche 3 Vol. entsprechen; da der Phosphorsuperchloriddampf bei 185° nahezu 6 Vol. repräsentirt: so lag es nahe die Frage aufzuwerfen, ob nicht gewisse Körper fähig seien, im Dampfzustand mehrere gut bestimmte Gruppirungen anzunehmen, deren eine einen beständigeren Gleichgewichtszustand böte als die anderen.

Wenn diefs wirklich der Fall ist, wenn gewisse einfache oder zusammengesetzte Molecule im Dampfzustand mehrerer bestimmter Gruppirungen fähig sind, so müssen diese innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls, und umfafste dieses auch nur 10 bis 15 Grade, bestehen. Nun aber zeigt die Untersuchung der Essigsäure und der ihr verwandten Körper, dafs ihre Dampfdichten, von 5 zu 5° bestimmt, eine stetige Curve geben, die sich der Axe der Abscissen, auf welche man sie bezieht, immer mehr nähert, um schliefslich in eine mit dieser Axe parallele Gerade überzugehen, welche letztere, mindestens bei dem Essigsäuredampf, innerhalb eines etwa 200 Grade umfassenden Temperaturintervalls so sich erstreckt.

Erhitzt man einen solchen Dampf noch stärker, so tritt nothwendig ein Punkt ein, bei welchem in Folge der theilweisen Aufhebung des ursprünglichen Gleichgewichtes eine neue Curve beginnt, welche ihrerseits wiederum zuletzt in

eine zweite, der Abscissenaxe parallele und einen zweiten stabilen Gleichgewichtszustand repräsentirende Gerade übergeht. Diefs ist der Fall bei der Ameisensäure, deren innerhalb eines gewissen Intervalls durch eine Curve dargestellter Dampf dann eine Gerade giebt, welche 4 Vol. entspricht und bis 290° so verläuft, um dann in eine zweite Curve überzugehen, welche in eine zweite, 8 Vol. repräsentirende Gerade ausläuft. Diefs ist auch der Fall bei den Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen von Kohlenwasserstoffen, welche 4 Vol. Dampf liefernd — wie ich es zuerst *) gezeigt habe und Wurtz dann bestätigt hat — von einer gewissen Temperatur an bei stärkerem Erhitzen — wie Wurtz vor Kurzem erkannt hat — mehr und mehr abnehmende Zahlen ergeben, bis man zuletzt, wenn die Zersetzung des Moleculs und somit seine Spaltung zu Kohlenwasserstoff und Wasserstoffsäure vollständig eingetreten ist, 8 Vol. Dampf erhält.

Es kann also ein Körper, welcher innerhalb sehr weit abstehender Temperaturgrenzen einen 4 Vol. entsprechenden Dampf giebt, durch vorschreitende Dissociation seiner Bestandtheile zuletzt 8 Vol. Dampf ergeben, wobei er natürlich alle intermediären Raumerfüllungen zwischen diesen beiden Condensationen durchmacht. Für die Ameisensäure nun eben so wie für die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoffsäuren giebt es in Wirklichkeit nur Eine Gruppirung, welche 4 Vol. entspricht, da die Raumerfüllung von 8 Vol., welche man bei höheren Temperaturen erhält, sich nicht mehr auf das ursprüngliche Molecul, sondern auf die Zersetzungsproducte desselben bezieht, was zu beachten von Wichtigkeit ist.

Da H. Sainte-Claire Deville vor Kurzem die Ansicht ausgesprochen hat, dafs das Molecul des Phosphor-

*) Compt. rend. LVI, 900; diese Annalen CXXVIII, 68.

superchlorids vielleicht zuerst 4 Vol. Dampf gebe, um schliefslich in Folge vollständigen Zerfallens zu Phosphorchlorür und Chlor 8 Vol. zu liefern, so glaubte ich neue Bestimmungen ausführen zu müssen, bei Temperaturen, die dem Siedepunkt jener Verbindung näher liegen, als die sind, für welche ich vor zwanzig Jahren die Dampfdichte bestimmte.

Die von mir bei 170 und 172° ausgeführten Bestimmungen (dieser Körper siedet gegen 160 bis 165°) haben mir nun Zahlen ergeben, welche, wenn auch beträchtlich gröfser als die früher bei 182 und 185° erhaltenen, doch noch weit von der einer Condensation auf 4 Vol. entsprechenden entfernt sind; und ich habe doch bei diesen Temperaturen keine merklichen Spuren von Zersetzung wahrgenommen. Ich bin somit noch jetzt der Ansicht, dafs die wahre Gruppirung des Dampfes des Phosphorsuperchlorids die auf 8 Vol. ist und diese Verbindung aus der Vereinigung gleicher Volume Chlor und Phosphorchlorür ohne Condensation resultirt. Diese Auffassung der Constitution des Phosphorsuperchlorids steht aufserdem ganz im Einklang mit den Thatsachen und namentlich mit der Bildung der Chlorverbindungen der Säureradicale, auf welche ich vor zwanzig Jahren zuerst aufmerksam gemacht habe, welche Reaction, indem sie das Phosphorsuperchlorid unter die Reagentien einführte, reich an interessanten Resultaten geworden ist.

Will man die durch diesen Körper ergebenen Resultate den Gegenstand einer Streitfrage sein lassen : wie soll man dann es auffassen, dafs der Salmiak bei einer seinem Siedepunkt sehr nahen Temperatur genau 8 Vol. Dampf giebt, was für diese Temperatur ein vollständiges Zerfallen anzeigen würde, wenn man als normale Gruppirung die auf 4 Vol. betrachtet; da doch aus den Versuchen H. Sainte-Claire Deville's hervorgeht, dafs bei dem Zusammenbringen von Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas bei 350° beide sich

vereinigen unter Hervorbringung einer höheren Temperatur als die ist, bei welcher die Dampfdichte 8 Vol. entspricht und für welche man das Zerfallen annimmt.

Die Untersuchung des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks, welche unter demselben Gesichtspunkte von H. Sainte-Claire Deville und Troost ausgeführt worden ist, läfst diese Gruppirung auf 8 Vol. noch besser hervortreten. In der That entspricht die Dampfdichte dieses Körpers, bei 100° bestimmt, genau der Condensation auf 8 Vol., und es läfst sich nicht annehmen, dafs hier die geringste Zersetzung stattfinde, da das cyanwasserstoffsaure Ammoniak bekanntlich einer Erhitzung auf 1200° widersteht, bei welcher Temperatur seine Bestandtheile, die Cyanwasserstoffsäure und das Ammoniak, sich vollständig oder theilweise zu Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zersetzen.

Und welche Nothwendigkeit liegt überhaupt vor für die Annahme, dafs das Molecul bei allen Körpern 4 Vol. Dampf liefern müsse? Warum soll nicht dem einen Dampf eine Condensation auf 8 Vol. zukommen, während die eines anderen durch 4 Vol. repräsentirt ist, wenn auch die letztere Art der Gruppirung die am Häufigsten vorkommende ist? Warum will man (im Widerspruch mit H. Sainte-Claire Deville selbst) in allen den Fällen, wo diese Gruppirung auf 8 Vol. vorkommt, Dissociations-Erscheinungen sehen?

Es hat Nichts Erstaunliches, dafs das Molecul des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks, welches nach seinen Reactionen von den Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen der Kohlenwasserstoffe verschieden ist, im Gegensatze zu den letzteren sofort, im unzersetzten Zustande, 8 Vol. Dampf liefert, um während eines ziemlich grofsen Temperaturintervalls dieselbe Gruppirung zu zeigen, da das Ammoniakgas und das Chlorwasserstoffgas, welche bei der Dissociation frei werden, innerhalb dieses Intervalls wie der Salmiak selbst 8 Vol. er-

füllen, so lange nämlich nicht die Temperatur sehr hoch gesteigert und die vollständige Zersetzung herbeigeführt wird, wo man 12 Vol. erhält.

Ich habe neue Bestimmungen der Dichtigkeit des Essigsäuredampfes im Quecksilberdampf und im Schwefeldampf, nach H. Sainte-Claire Deville und Troost's sinnreichem Verfahren, ausgeführt. Ich konnte mich überzeugen, dafs dieser Dampf bei 350° noch 4 Vol. entspricht, während man bei 440° eine merklich kleinere Zahl erhält, was einen Beginn des Zerfallens anzeigt, und man kann in der That hierbei das Freiwerden einer kleinen Menge Kohlensäure und Sumpfgas constatiren.

Da die Zersetzung des Essigsäuredampfes bei dieser Temperatur sehr gering ist, so geht daraus hervor, dafs innerhalb eines Intervalls von etwa 200 Graden dieser Dampf den Gesetzen gehorcht, welche für die Gase gelten, indem er genau 4 Vol. repräsentirt, was seine wahre und einzige Gruppirung ist, während in dem 110 bis 115 Grade betragenden Intervall zwischen dem Siedepunkt der Essigsäure und der Temperatur, bei welcher sich die Gruppirung auf 4 Volume zuerst zeigt, Zahlen erhalten werden, welche mit steigender Temperatur stetig abnehmen und keiner eigenthümlichen Gruppirung entsprechen.

Aus den zahlreichen Versuchen, welche ich zu verschiedenen Zeiten über die Dämpfe ausgeführt habe, glaube ich zum Schlusse dieses Aufsatzes die nachstehenden Folgerungen ziehen zu können:

1) Dafs das Molecul eines zusammengesetzten flüchtigen Körpers im Dampfzustand nur Eine Gruppirung, 4 oder 8 Vol. entsprechend, ergiebt; auch eine 2 oder 6 Vol. entsprechende Gruppirung könnte vorkommen, ist aber noch nicht nachgewiesen;

2) dafs die Gruppirung auf 3 oder 6 Vol. für die bis jetzt untersuchten verschiedenen Substanzen nicht existirt; Bestimmungen bei Temperaturen, die um 5° niedriger oder höher sind als die, für welche eine solche Gruppirung zu existiren scheint, geben nämlich beträchtlich andere Zahlen.

Bemerkungen über die Dampfdichten;

von *H. Sainte-Claire Deville* *).

Wir verdanken Cahours die genauen Regeln, welche uns jetzt bei der Discussion der bezüglich der Dampfdichten aufgeworfenen Fragen leiten müssen, und ich freue mich, ihn in die Besprechung dieser Fragen eintreten zu sehen.

Cahours' Arbeiten lassen es jetzt nicht mehr zu, das Resultat eines einzigen Versuches zur Bestimmung der Dampfdichte eines Körpers als ein definitives zu betrachten. Man mufs durch Beobachtungen feststellen, ob und wie sich die Dampfdichte mit der Temperatur ändert, und man darf eine Dampfdichte erst dann als definitiv festgestellt betrachten, wenn sie sich nicht mehr mit der Temperatur ändert. Aber eine zweite, durch Cahours und Wurtz festgestellte Erscheinung complicirt die so eben ausgesprochene einfache Regel. Gewisse Dämpfe von Verbindungen der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure mit Kohlenwasserstoffen geben zuerst eine innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls constante Dampfdichte, auf welche hin man dem Aequivalent eine Condensation auf 4 Vol. beilegen kann, und bei höherer Temperatur wiederum eine veränderliche Dampfdichte; sie bekommen

*) Compt. rend. LXIII, 18.

erst dann abermals eine constante Dampfdichte, wenn man bis zu einer viel höheren Temperatur gekommen ist, als bei welcher die ersten Bestimmungen ausgeführt wurden, und dann ergeben diese Verbindungen für das Aequivalent eine Condensation auf 8 Vol. Man kann dann wohl in Verlegenheit sein, wenn man die Wahl zwischen zwei Dampfdichten hat, welche beide innerhalb hinlänglich weiter Intervalle unveränderlich sind. Unter solchen Umständen kann man, wie ich in einer kürzlich gemachten Mittheilung es ausgesprochen habe, mit Grund annehmen, dafs die zweite Veränderung der Dampfdichte von einer partiellen Zersetzung des Körpers begleitet sei : von der Erscheinung, welche ich als Dissociation bezeichnet habe und deren Messung zur Beseitigung jeglicher Hypothese, in Tension oder Millimetern Quecksilberhöhe, gegeben werden mufs. Hierüber sind wir, Cannizzaro, H. Kopp, Wurtz, Cahours und ich, alle einverstanden.

Aber was soll man von einem Körper wie das Phosphorsuperchlorid denken, dessen Dampfdichte erst von einer Temperatur an unveränderlich wird, bei welcher die Dampfdichte 8 Vol. entspricht? Für die Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen giebt es, wenn ich mich so ausdrücken darf, zwei Veränderlichkeiten und zwei Beständigkeiten der Dampfdichte. Aber hier giebt es nur Eine thermometrische Periode der Veränderlichkeit und eine unbestimmt weit sich erstreckende Periode der Beständigkeit der Dampfdichte. Bringt man einfach Cahours' Regel in Anwendung, so mufs man dem Phosphorsuperchlorid eine Condensation auf 8 Vol. zugestehen, und diese Schlufsfolgerung ist bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft unangreifbar.

Will man das Gegentheil annehmen, dafs nämlich das Phosphorsuperchlorid in seinem eigenen Dampfe zersetzt werde, und dafs selbst in der Nähe seines Siedepunktes seine

Dissociations-Tension so beträchtlich sei, wie diefs Cahours' neue Versuche anzunehmen erlauben, so mufs man nothwendig eine Hypothese machen; und man darf sich nicht verhehlen, mit welcher Unsicherheit die Aufstellung einer Hypothese hier verbunden ist. Die Analogie des Phosphorsuperchlorids mit dem Phosphorsuperbromid, welches (nach E. Baudrimont) nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann; die Thatsache, dafs der Dampf des Phosphorsuperchlorids grünlichgelb erscheint, sobald man ihn in einer sehr langen Glasröhre deutlich wahrnehmen kann; die geringe Wärmeentwickelung, welche bei der Vereinigung des Chlors mit dem Phosphorchlorür statt hat : alle diese Betrachtungen, die ich geltend zu machen suchte, sind keine Beweise. Ich habe bereits hervorgehoben, dafs in dieser Argumentation Nichts mit Nothwendigkeit Zwingendes liegt; sie widerlegt also auch nicht die Schlufsfolgerung, welche Cahours jetzt gezogen hat, und die strenge Anwendung der von ihm aufgestellten Regel. Die, für deren Theorieen diese Regel störend ist, müssen wie ich durch neue Versuche Fälle aufsuchen, in welchen sie sich nicht anwendbar zeigt; aber sie gehört doch zu den schönsten Errungenschaften der Physik, und wir dürfen nicht versuchen, uns ihr zu entziehen, wenn wir den Irrthum vermeiden wollen.

Ich will dafür ein schlagendes Beispiel geben. Einige Chemiker nehmen an, dafs der Schwefel bei 500° mit der dreifachen Dampfdichte (6,6) sich in einem eigenthümlichen Zustand befinde, welcher eine neue Allotropie dieses unzerlegbaren Körpers im Gaszustand ausmache. Damit man diefs als richtig betrachten dürfe, müfste nach Cahours' Regel bewiesen sein, dafs diese Dampfdichte 6,6 innerhalb eines genügend grofsen Temperaturintervalls constant sei, was mir aus später mitzutheilenden Gründen nicht wirklich stattzu-

haben scheint. Und bis dieser Beweis gegeben ist, hat eine solche Hypothese keine Begründung.

Als der Aufstellung einer unbegründeten Hypothese nahe kommend betrachte ich die Abneigung vieler Chemiker, für das Aequivalent unzerlegbarer oder zusammengesetzter Körper das Statthaben der Condensation auf 1 oder 8 Vol. anzuerkennen. Glaubt man an die absolute Richtigkeit derartiger Betrachtungen, so ist man im Irrthume, denn man stützt sich für die Aufstellung von Zahlen und die Ableitung von Folgerungen immer nur auf Analogieen. Ich komme später noch auf diesen Gegenstand zurück; für jetzt will ich nur einen weiteren Fall der Condensation auf 8 Vol. im Dampfzustande kennen lehren, welcher sich nicht beseitigen läfst; er betrifft die Verbindung von jodwasserstoffsaurem Ammoniak und Quecksilberjodid, NH_4J, HgJ.

Wir, Troost und ich, haben die Dampfdichte dieser Verbindung im Quecksilberdampf (350°) und im Schwefeldampf (440°) bestimmt, und sie bei der ersteren Temperatur = 6,49, bei der letzteren = 6,38 gefunden. Sie berechnet sich für eine Condensation auf 8 Vol. zu 6,44. Das jodwasserstoffsaure Ammoniak repräsentirt 8 Vol., das Quecksilberjodid 4 Vol., die entstehende Verbindung 8 Vol.; die Condensation ist nach Gay-Lussac's Regel = $^1/_3$. Das ist ein Beweis mehr zu den schon von mir in meinen Vorträgen über die Dissociation *) gegebenen, auf welche ich verweise; ich sehe mit Vergnügen, dafs einer der in diesen Fragen competentesten Richter, Cahours, die von mir dargelegten Ansichten ganz theilt.

Ich glaube, dafs wir uns jetzt in der Chemie für unsere Betrachtungen entweder von jeder Hypothese entfernt halten

*) Leçons professées devant la société chimique, Paris 1866.

müssen oder doch diesen Betrachtungen nur den wenig beträchtlichen Werth beilegen dürfen, welcher ihnen nach ihrer hypothetischen Basis zukommt. Es ist zu befürchten, dafs wir unter der Bezeichnung von Theorieen in die Chemie vage Ideen einführen, welche der Entwickelung dieser Wissenschaft nachtheilig sind. Halten wir nicht daran fest, nur scharf bestimmte Ausdrücke zu gebrauchen und aus unseren Speculationen unbekannte Ursachen wegzulassen, so kommen wir in Gefahr, uns in einem wissenschaftlichen Mysticismus zu verlieren, in welchem man sich mit einem unbestimmten und trügerischen Schein an der Stelle klarer und streng bewiesener Sätze begnügt.

Beiträge zur Kenntnifs der zweibasischen Säuren;

von *Adolph Claus.*

Bekanntlich rechnet die Typentheorie Oxalsäure und Bernsteinsäure in dieselbe homologe Reihe zweibasischer Säuren, während nach Kolbe die Oxalsäure nicht das Anfangsglied der sogenannten Bernsteinsäure-Reihe bildet. Nach des Letzteren Ansicht leitet sich die Oxalsäure von dem zweiatomigen Radical ($C_2''O_2$), die Bernsteinsäure dagegen von dem vieratomigen Radical ($\overset{IV}{C_2}O_2$) oder was dasselbe heifst von zwei Atomen Kohlensäure, also dem Radical $\left(\begin{matrix}\overset{IV}{C}O\\CO\end{matrix}\right)$ ab; nach der Typentheorie ist in der Bernsteinsäure das Radical ($C_4''H_4O_2$) Succinyl enthalten, das als dem Radical Oxalyl ($C_2''O_2$) homolog betrachtet wird. — Es sind nun

für die Oxalsäure und deren Aether mehrere Reductionsreactionen bekannt, von deren Anwendung auf die entsprechenden Bernsteinsäure-Verbindungen sich Resultate erwarten liefsen, die für die Entscheidung der Frage nach der Homologie der beiden genannten Säuren beitragen können. Ich lasse die Ergebnisse, zu denen in diesem Sinne angestellte Untersuchungen geführt haben, zunächst kurz folgen.

I. Schulze *) erhielt beim Behandeln von oxalsaurem Zinkoxyd mit Schwefelsäure und Zink durch Reduction eine mit der Glycolsäure gleich zusammengesetzte Säure, die Erlenmeyer **) für Glycolsäure hielt, und deren Identität mit dieser später Schulze und eben so Church ***) bestätigte; Church konnte bei derselben Reaction auch Glyoxylsäure und eine dritte, mit der Essigsäure der Zusammensetzung nach übereinstimmende, den Eigenschaften nach aber von dieser verschiedene Säure nachweisen. Derselbe Chemiker giebt dann ferner a. a. O. an, aus vorläufigen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs auch Bernsteinsäure, Korksäure und ähnliche zweibasische Säuren durch Wasserstoff im Status nascendi derartige Reductionen erlitten; er habe noch nicht versucht, die Einwirkung so zu mäfsigen, dafs Butyloxylsäure entstanden sei, sondern die Einwirkung so weit getrieben, dafs Butylactinsäure erhalten werden möge. — Dem widersprechen von mir angestellte Versuche direct. Kocht man eine wässerige Auflösung von Bernsteinsäure mit frisch granulirtem Zink, so tritt sofort eine heftige Gasentwickelung ein und zugleich scheidet sich ein schwerer krystallinischer Niederschlag ab; $^1/_2$ Unze Bernsteinsäure lieferte auf diese Weise durch etwa 4- bis 6stündiges Kochen eine grofse

*) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 616.

**) Daselbst 619.

***) Diese Annalen CXXX, 48.

Menge dieses Salzes; freilich so weit, dafs die saure Reaction der Lösung total verschwunden wäre, liefs sich auch durch noch längere Zeit fortgesetztes Kochen die Umsetzung nicht treiben. In der wässerigen Auflösung läfst sich nach dem Erkalten kaum eine Spur eines gelösten Zinksalzes nachweisen, und nach ihrem Eindampfen bleiben sehr geringe Mengen unveränderter Bernsteinsäure zurück. Die Krystalle, die sich während der Zersetzung ausgeschieden haben, hängen zum gröfsten Theil dem Zink fest an und haben die Poren der Granalien ganz angefüllt; davon getrennt zeigen sie unter dem Mikroscop dieselben Formen, wie bernsteinsaures Zinkoxyd, durch Neutralisation der Säure mit Zinkoxyd dargestellt: es sind vierseitige Prismen und Säulen, vollkommen durchsichtig und glänzend. Da immer von Zink herrührende Verunreinigungen mit den Krystallen gemischt sind und sich auf mechanischem Wege auch nicht vollkommen davon trennen lassen, so konnte ich mit dem Zinksalz direct keine Analyse vornehmen. Durch Zersetzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der erhaltenen Lösung mit Aether läfst sich aber die reine Säure sehr leicht in ätherische Lösung bringen, und beim Verdunsten dieser erhält man dann Krystalle, die mit den aus ätherischer Bernsteinsäurelösung sich ausscheidenden Formen vollständig identisch sind *). Die folgende Elementaranalyse der freien Säure, sowie die Eigenschaften und die Analyse des aus ihr dargestellten Natronsalzes mögen zur Bestätigung dienen, dafs nur ganz reine Bernsteinsäure wieder erhalten wurde. Noch sei bemerkt, dafs von einer *flüchtigen* Säure keine Spur aufzufinden war.

*) Ich finde in allen Lehrbüchern die Angabe, dafs Bernsteinsäure in Aether sehr schwer löslich sei; Aether löst allerdings verhältnifsmäfsig wenig Bernsteinsäure auf, aber einer wässerigen Lösung kann durch öfteres Schütteln mit Aether schliefslich alle Säure entzogen werden.

0,341 Grm. der lufttrockenen Säure lieferten bei der Verbrennung 0,506 Kohlensäure und 0,160 Wasser, entsprechend 0,138 Grm. oder 40,4 pC. Kohlenstoff und 0,0177 Grm. oder 5,1 pC. Wasserstoff.

		berechnet	gefunden
C_4	48	40,6	40,4
H_6	6	5,08	5,1
O_4	64	—	—
	118		

Das durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron dargestellte Salz krystallisirt in grofsen durchsichtigen rhombischen Tafeln, die allmälig an der Luft, sehr schnell über Schwefelsäure verwittern und bei 100° C. ihr Krystallwasser vollständig verlieren.

0,4448 Grm. bei 100° C. getrocknet hinterliefsen beim Glühen 0,288 kohlensaures Natron, also 0,1684 Grm. oder 37,9 pC. Natron (die Formel des neutralen Salzes verlangt 38,2 pC. Natron).

Ich habe, der angeführten Angabe Church's Glauben schenkend, und in der Meinung, dafs sich vielleicht nur geringe Mengen des Reductionsproductes bildeten, die ich bei dem ersten Versuch doch vielleicht hätte übersehen haben können, die Reaction oftmals wiederholt; und zwar in der Weise, dafs ich, nachdem sich das Zinksalz ausgeschieden hatte, einen Ueberschufs von Schwefelsäure zusetzte und nun von Neuem kochte, bis bei überschüssigem Zink die Wasserstoffentwickelung aufhörte. Dieses habe ich mit derselben Menge Bernsteinsäure 5- bis 6 mal wiederholt, ohne nachher auch nur *eine Spur* einer neugebildeten Säure nachweisen zu können, weder einer flüchtigen Säure, die nach Church's Angabe der Buttersäure ähnlich riechen soll, noch einer zerfliefslichen, die nach derselben Angabe die Eigenschaften von Wurtz's Butylactinsäure besitzen soll. Wenn Church also „vernünftiger Weise" diese Resultate erwarten zu dürfen glaubte, so kann ich nur bedauern, dafs

die von mir angewandte Bernsteinsäure nicht so vernünftig war, dieselben zu liefern; ein Umstand, dessen sichere Bestätigung mir leider viel Zeit vergeblich geraubt hat.

Dafs Oxalsäure durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff ein mit der Glycolsäure identisches oder wenigstens gleich zusammengesetztes Reductionsproduct liefert, bedarf meines Erachtens nach den Untersuchungen Schulze's keiner weiteren Bestätigung; ob aber wirklich in den verschiedenen Stadien des Processes auch Glyoxylsäure und die der Essigsäure gleich zusammengesetzte Säure $C_2H_4O_3$ erhalten werden kann, das möchte ich nach der Glaubwürdigkeit der Church'schen Angaben noch nicht als vollständig constatirt betrachten, wenn sich auch nach unseren theoretischen Ansichten „vernünftiger Weise" dieses wohl erwarten liefse. Ich bin mit darauf bezüglichen Untersuchungen gegenwärtig beschäftigt.

Die gleiche Reduction wird, wie Church angiebt, auch bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Oxalsäure erzielt; auch auf diesem Wege kann eine entsprechende Reaction auf Bernsteinsäure nicht erreicht werden. Für den betreffenden Versuch wurde Bernsteinsäure mit wenig Wasser und einem *grofsen* Ueberschufs von Natriumamalgam zusammengebracht; nachdem die Wasserstoffentwickelung aufgehört hatte, wurde in kleinen Portionen allmälig mehr Wasser zugefügt, und dieses unter fortwährendem Umschütteln so lange fortgesetzt, bis alles Amalgam zersetzt war. Die vollständig klare, stark alkalisch reagirende Lösung wurde vom Quecksilber getrennt und mit einem Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Schütteln mit Aether wurde nur eine krystallisirende Säure ausgezogen, die sich durch ihre Eigenschaften sowie die weiter unten angeführten Analysen als reine unveränderte Bernsteinsäure erkennen liefs. Bei einem zweiten Versuch wurde die erhaltene alka-

lische Lösung, nachdem sie vom Quecksilber getrennt war, genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt; reines bernsteinsaures Zinkoxyd fiel aus, in der Lösung war kein Salz einer anderen organischen Säure nachzuweisen.

0,432 Grm. der aus der ätherischen Lösung erhaltenen Säure lieferten bei der Verbrennung 0,641 Kohlensäure und 0,202 Wasser, entsprechend 0,175 Grm. oder 40,5 pC. Kohlenstoff und 0,0224 Grm. oder 5,2 pC. Wasserstoff.

Eben so gaben 0,341 Grm. 0,507 Kohlensäure und 0,160 Wasser, entsprechend 0,138 Grm. oder 40,46 pC. Kohlenstoff und 0,0178 Grm. oder 5,2 pC. Wasserstoff.

	berechnet		gefunden	
C_4	48	40,68	40,5	40,46
H_6	6	5,08	5,2	5,2
O_4	64	—	—	—
	118.			

Von dem erhaltenen Zinksalz wurden 0,504 Grm. mit Salpetersäure geglüht; sie gaben 0,135 Grm. oder 26,7 pC. Zinkoxyd. (Die Formel des bernsteinsauren Salzes verlangt 27,0 pC. Zinkoxyd.)

Eben so habe ich Natriumamalgam in saurer Lösung auf Bernsteinsäure einwirken lassen, indem statt, wie im obigen Versuch, Wasser, kleine Mengen verdünnter Salzsäure dem Gemisch nach und nach zugesetzt wurden. Das Resultat konnte jedoch auch hierdurch nicht verändert werden, und es blieb auch ganz das gleiche, wenn ich eine Lösung von Bernsteinsäure in absolutem Aether der Einwirkung von Natriumamalgam aussetzte. In diesem letzteren Fall erfolgte die Ausscheidung von bernsteinsaurem Natron erst nach längerem Stehen und ganz allmälig; und zwar, wie ich vermuthe, in Folge von Wasseranziehung, da das Gefäfs, in dem die Reaction vor sich ging, nicht luftdicht verschlossen war.

II. Wie durch nascirenden Wasserstoff ein Atom Sauerstoff in der Oxalsäure durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt

werden kann, so läfst sich, wie die schönen Untersuchungen von Frankland und Duppa*) gezeigt haben, dieses Sauerstoffatom auch durch 2 Atome Aethyl, also durch Alkoholradicale, substituiren. Zur Erreichung dieser Reaction wandten die genannten Chemiker Anfangs Zinkäthyl und Oxalsäureäther an, fanden es später aber für praktischer, ein Gemenge von Jodäthyl und Zink auf den Aether einwirken zu lassen. Auch für diese Reaction zeigt Bernsteinsäure ein vollkommen verschiedenes Verhalten von der Oxalsäure; es gelingt nicht, Aethyl für Sauerstoff in sie einzuführen.

20 Grm. absolut trockenen Bernsteinsäureäthers, der zwischen 213 und 215° C. überdestillirt war, wurde mit 36 Grm. trockenen Jodäthyls in einem geräumigen Kolben zusammengebracht und so viel frisch granulirtes Zink hinzugefügt, dafs einige Stücke aus der Flüssigkeit herausragten; in den Hals des Kolbens wurde luftdicht das untere Ende eines umgekehrt stehenden Liebig'schen Kühlers gesetzt, dessen anderes Ende durch Quecksilber abgesperrt war, dann der Kolben in ein Wasserbad gebracht und nun langsam erhitzt. Nachdem mit Unterbrechung das Wasserbad im Ganzen etwa 12 Stunden lang im Sieden gewesen war, zeigten sich nur noch sehr geringe Mengen von Jodäthyl, die sich im Kühlrohr verdichteten. Dagegen fand aus der allmälig immer dickflüssiger werdenden Masse eine langsame Gasentwickelung statt, die bei fortgesetztem Erhitzen noch etwa 10 Stunden länger wahrzunehmen war, dann hörte sie fast vollständig auf und es wurde nun die Operation unterbrochen. Das entwickelte Gas konnte wegen des grofsen Luftvolums, das im Apparat gewesen war, nicht für eine Analyse aufgefangen werden; es besafs einen schwach äther-

*) Diese Annalen CXXVI, 109; CXXXIII, 80; CXXXV, 25.

artigen, entfernt an gewöhnlichen Aethyläther erinnernden Geruch und verpuffte beim Anzünden, da es mit Luft gemischt war; ich halte es für Aethyl. — Die in dem Kolben zurückgebliebene Masse hatte nach dem Erkalten eine pflasterähnliche Consistenz angenommen, so dafs sie mit einem starken Glasstab nur schwierig geknetet werden konnte, aber doch kleinere, am Glasstab hängenbleibende Massen herausarbeiten liefs. Diese von grünlichbräunlicher Farbe fingen, sobald sie mit der Luft in Berührung kamen, an, sich zu zersetzen, indem sie zuerst sich aufblähten und dann unter Gasentwickelung blasig wurden; schliefslich hatte sich die ganze Oberfläche mit einer gelblichweifsen Kruste überzogen, die aus einem Gemisch von Zinkoxyd und Jodzink bestand. Beim Uebergiefsen der noch nicht der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesenen Substanz mit Wasser trat sofort unter bedeutender Wärmeentwickelung heftige Zersetzung ein, und es entwichen bedeutende Mengen eines Gases, das schwach nach Alkohol und Jodäthyl roch, aber im Wesentlichen Nichts anderes als Wasserstoff war. Nach und nach wurde mehr Wasser hinzugegeben, bis die Zersetzung beendet und etwa das 4- bis 5fache Wasservolum der harzähnlichen Masse erreicht war. Es bestand der ganze Inhalt des Kolbens jetzt aus unzersetzt gebliebenen Zinkstücken, die auf dem Boden des Gefäfses lagen; über ihnen war eine zweite Schicht eines weifsen Pulvers (wie sich nachher zeigte Zinkoxyd), darüber eine gelbe, mehr flockige Substanz (basisches Jodzink) und endlich darüber die braungefärbte wässerige Lösung, auf der einzelne Augen eines darauf schwimmenden Oeles zu erkennen waren; daneben liefs sich bei starkem Riechen ein äufserst stechender, Augen und Respirationsorgane auf's Heftigste reizender Geruch wahrnehmen. Aus dem nämlichen Gefäfs wurde die ganze Masse unverzüglich über freiem Feuer der Destillation unterworfen und dabei ein aus zwei

Schichten bestehendes Destillat erhalten: einer unteren ölartigen, und einer darüber befindlichen Schichte von Wasser. Das Oel wurde getrennt, getrocknet und für sich destillirt; sehr geringe Mengen gingen unter 100° C. über (aus etwas Alkohol und Jodäthyl bestehend), die Hauptmenge dagegen destillirte zwischen 210 und 215° C. Es waren etwa 14 bis 15 Grm., die bei diesem Siedepunkt erhalten wurden. Ein Theil wurde noch einmal rectificirt und analysirt, ein anderer Theil mit Natronhydrat verseift. Aus dem erhaltenen Natronsalz wurden andere Salze und auch die freie Säure dargestellt. Alle mit ihnen vorgenommenen Reactionen, sowie die vom Aether, der Säure und dem Natronsalz gemachten Analysen beweisen auf das Evidenteste, dafs der erhaltene Aether Nichts Anderes als unveränderter Bernsteinsäureäther ist, womit denn auch die angegebene Siedetemperatur vollständig übereinstimmt. Von dem oben erwähnten stechenden Geruch war an dem destillirten Aether Nichts mehr wahrzunehmen; er mufste von so geringen Mengen eines Körpers herrühren, dafs ich ihn nicht mehr auffinden konnte.

Dafs also als Endproduct der in oben beschriebener Weise angestellten Reaction *nur* wieder Bernsteinsäureäther erhalten wurde, darüber konnte kein Zweifel sein, und nach den Erfahrungen über die Unveränderlichkeit der Bernsteinsäure durch nascirenden Wasserstoff war das Resultat auch gerade kein überraschendes; aber es war doch immer denkbar, dafs bei der ursprünglichen Behandlung des Bernsteinsäureäthers mit Zink und Jodäthyl ein Product gebildet war, entsprechend den von Frankland und Duppa erhaltenen Resultaten, das sich nun entweder schon bei der Behandlung mit Wasser, oder auch vielleicht später bei der Destillation mit Wasser unter Regenerirung von Bernsteinsäureäther zersetzt hatte.

Um also in Betreff dieser Möglichkeit ganz sicheren Aufschlufs zu erhalten, habe ich die Reaction mit 30 Grm.

Bernsteinsäureäther und 50 Grm. Jodäthyl wiederholt, und die Behandlung der ganz so, wie oben beschrieben, erhaltenen pflasterähnlichen Masse abgeändert. Ein kleinerer Theil derselben, etwa $^1/_3$, den ich in einzelnen Theilen mittelst eines Glasstabes aus dem Gefäfs herausarbeitete, wurde in einem anderen Kolben ganz wie das erste Mal nach und nach mit Wasser zersetzt, dann aber nicht direct destillirt, sondern mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung, die eine etwas gelbliche Farbe hatte, wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und für sich der Destillation unterworfen. Aber auch dabei wurde nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade bei der Rectification des Rückstandes wieder ein einziges, zwischen 210 und 220° C. etwa übergehendes Oel erhalten, dessen Analyse es auch wieder als Bernsteinsäureäther erkennen liefs. Wenn also wirklich ursprünglich ein Substitutionsproduct des Bernsteinsäureäthers sich gebildet hatte, so war jetzt unzweifelhaft bewiesen, dafs es nicht erst durch die *Destillation* mit Wasser wieder in Bernsteinsäureäther übergeführt war, sondern schon durch die erste Behandlung mit Wasser in der Kälte. Es wurde also der erwähnte Rest der durch Erhitzen mit Zink und Jodäthyl erhaltenen Substanz direct mit Aether behandelt, so dafs jede Einwirkung von Wasser ausgeschlossen war. Beim Uebergiefsen mit absolutem Aether trat Wärmeentwickelung ein, so dafs der Aether in's Sieden gerieth; allmälig löste sich der gröfste Theil der festen Masse auf und nur geringe Mengen eines gelblichen, flockigen Körpers (auch aus basischem Jodzink und etwas wenigem bernsteinsaurem Zinkoxyd bestehend) blieben über den unzersetzten Zinkstücken ungelöst. Die gelbgefärbte ätherische Lösung wurde abgegossen und der Aether im Wasserbade abdestillirt. Jetzt hinterblieb in der Retorte eine gelbgefärbte, weiche, gummiähnliche Masse, welche den oben erwähnten

stechenden Geruch in hohem Grade besafs, und die, wenn sie, wie es mit einigen herausgenommenen Proben geschah, einige Zeit an der Luft lag, sich zersetzte, indem sich ihre Oberfläche allmälig mit weifsem Zinkoxyd überzog. Bei einem Versuche, einen Theil derselben zu destilliren, traten heftig zum Husten reizende Dämpfe auf von ähnlichem Geruch, wie die bei der trockenen Destillation bernsteinsaurer Salze sich entwickelnden Gase ihn besitzen. Bei dem Glühen auf Platinblech in der Flamme verbrennt die Substanz mit stark rufsender Flamme unter Auftreten derselben Dämpfe; es entweicht Jod und endlich hinterbleibt eine weifse Asche von Zinkoxyd. Die Substanz enthält Jod in grofser Menge im gebundenen Zustand; beim Uebergiefsen einer geringen Menge mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure zeigt sich eine vollständige Jodkrystallisation. In Berührung mit Wasser gebracht, zersetzt sie sich augenblicklich; gelbliche Flocken von Zinkoxydhydrat und basischem Jodzink bleiben ungelöst zurück, in der wässerigen Lösung ist viel Jodzink enthalten und auf dieser schwimmen Tropfen eines Oeles, das auch wieder als Bernsteinsäureäther erkannt wurde. Eine Analyse von der gelben Masse zu machen, schien mir überflüssig zu sein, da ich sie nicht für eine nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte chemische Verbindung halte, sondern für ein Gemisch, dessen einer Bestandtheil Jodzink ist.

Ein meiner Ansicht nach ganz ähnliches Gemisch, dessen Analogie mir gleich einfiel, ist von Frankland und Duppa a. o. a. O. (diese Ann. CXXXV, 35) erwähnt, bestehend aus Zinko-Leucinsäureäther und Jodzink; auch bei ihm war es nicht möglich, die einzelnen Bestandtheile zu trennen, ohne den einen von ihnen zu zersetzen. Die neben dem Jodzink in der von mir erhaltenen Masse enthaltene Substanz ist, wie die Ausscheidung von Zinkoxydhydrat beim Zusammenbringen mit Wasser

schliefsen läfst, zinkhaltig, und ich vermuthe in ihr eine Zinkmonäthylverbindung. — Bevor ich jedoch den ganzen Hergang, wie ich ihn mir bei der Reaction denke, näher auseinandersetzen kann, mufs ich noch zweier anderer, mit kleineren Mengen von Bernsteinsäureäther vorgenommener Versuche erwähnen. Wie man leicht sieht, entspricht das oben angegebene Verhältnifs von 20 Theilen Bernsteinsäureäther und 36 Theilen Jodäthyl *einem* Aequivalent des ersteren auf *zwei* Aequivalente des letzteren; es sind das also dieselben Verhältnisse, wie sie in dem Frankland und Duppa'schen Versuch mit Oxaläther genommen waren. In den beiden noch zu erwähnenden Versuchen liefs ich nun aber auch noch das eine Mal *gleiche* Aequivalente der beiden Körper auf einander einwirken, und das andere Mal *vier* Aequivalente Jodäthyl auf *ein* Aequivalent Bernsteinsäureäther. In beiden Fällen bekam ich merkwürdiger Weise ganz das gleiche Resultat, wie in den oben näher beschriebenen Versuchen; so zwar, dafs ich, wenn die nach beendeter Reaction festgewordene Masse mit Aether extrahirt und der Aether abdestillirt war, in dem hiervon bleibenden gummiähnlichen Rückstand, weder in dem einen Fall, wo gleiche Aequivalente angewandt waren, eine irgend erhebliche Menge unangegriffen gebliebenen Bernsteinsäureäthers nachweisen, noch im anderen Falle, in welchem vier Aequivalente Jodäthyl zu einem Aequivalent Bernsteinsäureäther zur Anwendung gekommen waren, Jodäthyl in gröfserer Menge, wie sich hätte erwarten lassen, auffinden konnte. Nur zeigte sich der Unterschied, dafs bei Anwendung gleicher Aequivalente zu Anfang der Reaction gar kein Aethylgas entwickelt wurde, während bei Einwirkung des vierfachen Aequivalents an Jodäthyl gleich vom ersten Anfang des Erhitzens an eine lebhafte Aethylentwickelung eintrat. Es läfst sich diese beim ersten Betrachten sehr auffallende Erscheinung ganz einfach erklären, wenn

man annimmt, was ja auch gar Nichts Unwahrscheinliches hat, dafs sich vor der Einwirkung auf den Bernsteinsäureäther aus dem Zink und Jodäthyl nur Zinkäthyljodid $Zn\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$ bildet. Dieses setzt sich nun, so lange *mehr* wie ein Aequivalent Bernsteinsäureäther auf vier Aequivalente des Zinkäthyljodids vorhanden sind, mit einem Theil des ersteren in der Weise um, dafs sich Jodäthyl regenerirt, welches wieder mit Zink zusammentritt zu Zinkäthyljodid und als solches weiter auf Bernsteinsäureäther einwirkt; sobald sich dann das Verhältnifs von vier zu ein Aequivalent hergestellt hat, wie es in dem einen Versuch von vornherein der Fall war, geht die Umsetzung unter Bildung von Jodzink und Aethylgas vor sich. Die folgenden Gleichungen dienen zur Erklärung dieses Vorgangs; in ihnen ist für die Bernsteinsäure eine rationelle Formel gewählt, von der noch weiter unten die Rede sein soll.

I. 4 Aeq. Jodäthyl und 1 Aeq. Bernsteinsäureäther :

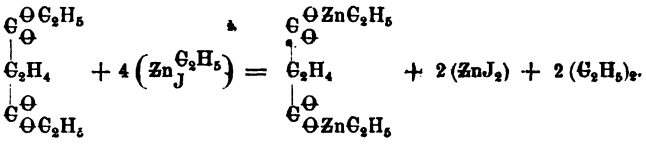
$$\begin{matrix}C\begin{matrix}O\,C_2H_5\\O\end{matrix}\\|\\C_2H_4\\|\\C\begin{matrix}O\\O\,C_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + 4\left(Zn\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right) = \begin{matrix}C\begin{matrix}O\,ZnC_2H_5\\O\end{matrix}\\|\\C_2H_4\\|\\C\begin{matrix}O\\O\,ZnC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + 2\,(ZnJ_2) + 2\,(C_2H_5)_2$$

II. 4 Aeq. Jodäthyl und 2 Aeq. Aether; zwei Phasen der Umsetzung :

$$2\left(\begin{matrix}C\begin{matrix}O\,C_2H_5\\O\end{matrix}\\|\\C_2H_4\\|\\C\begin{matrix}O\\O\,C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}\right) + 4\left(Zn\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right)$$

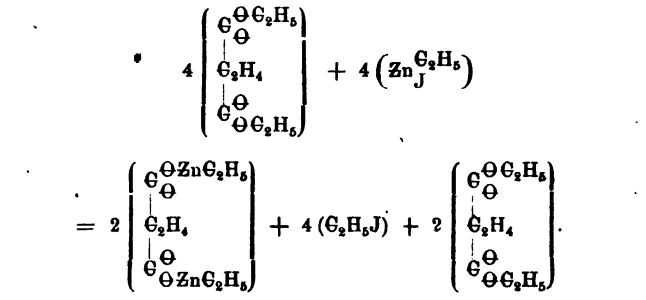
$$= \begin{matrix}C\begin{matrix}O\,ZnC_2H_5\\O\end{matrix}\\|\\C_2H_4\\|\\C\begin{matrix}O\\O\,ZnC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + 2\,(C_2H_5J) + 2\left(Zn\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right) + \begin{matrix}C\begin{matrix}O\,C_2H_5\\O\end{matrix}\\|\\C_2H_4\\|\\C\begin{matrix}O\\O\,C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

Auf das regenerirte Jodäthyl wirkt weiter Zink ein, unter Bildung von Zinkäthyljodid, und es tritt die zweite Phase ein :

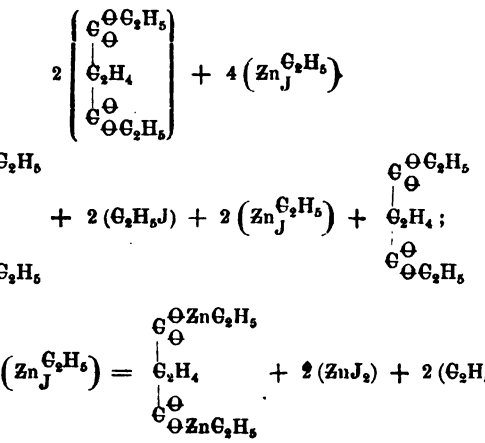


Wie man leicht sieht, wird unter diesen Verhältnissen schon während des ersten Theiles der Zersetzung, da noch unverändertes Zinkäthyljodid vorhanden ist, zum Theil Bildung von Jodzink und Aethylgas auftreten müssen; es werden also der Zeit nach die erste und ein Theil der zweiten Zersetzungsphase zusammenfallen müssen, wie es auch in der That bei den oben beschriebenen Versuchen der Fall war, da gleich vom Beginn der Reaction an Aethylgasentwickelung zu beobachten war.

III. 4 Aeq. Jodäthyl und 4 Aeq. Aether; drei Phasen der Umsetzung :



In dieser ersten Phase der Reaction tritt gar keine Gasentwickelung ein, es regenerirt sich alles Jodäthyl und verbindet sich wieder mit Zink, so dafs nun die zwei schon unter II. beschriebenen Phasen eintreten :



Ich kann freilich zum Beleg dieser Ansicht keine Analyse anführen, da ich, wie schon oben erwähnt, kein Mittel auffinden konnte, diesen Körper von dem Jodzink zu trennen; doch scheint es mir immerhin einige Wahrscheinlichkeit zu haben, anzunehmen, dafs eine Zinkmonäthylverbindung entstanden sei, nachdem Frankland und Duppa eine solche, wenn auch nicht analoge dargestellt haben, zumal in beiden Fällen diese Producte beim Zusammenkommen mit Wasser unter Rückbildung des ursprünglichen Aethers und Ausscheidung von Zinkoxydhydrat zerfallen. Jedenfalls würde ein Versuch, Zinkäthyl auf Bernsteinsäureäther einwirken zu lassen, sich der Mühe lohnen, da dabei möglicher Weise das gleiche Product rein erhalten werden könnte und so eine sichere Entscheidung über die Richtigkeit meiner ausgesprochenen Vermuthung zu erlangen wäre. Wirklich analog der Einwirkung des Zinkäthyls auf Leucinsäureäther wäre die Reaction, wenn sie in der beschriebenen Weise verläuft, natürlich nicht; denn in jenem Falle, wo übrigens die Einwirkung in der Kälte eine sehr energische ist, wird Hydroxyl, das im Leucinsäureäther in der Weise, wie im Alkohol, das heifst also an ein Atom Kohlenstoff gebunden ist, ohne dafs mit

demselben zugleich noch Sauerstoff verbunden ist, von dem Zinkäthyl angegriffen, so zwar, dafs sich für Wasserstoff Zinkmonäthyl substituirt. In dem Bernsteinsäureäther ist dagegen ein solches Hydroxyl gar nicht enthalten, sondern es bieten die zwei ätherificirenden Aethylatome den Angriffspunkt für das Zinkäthyl dar, indem sie durch Zinkmonäthyl substituirt werden; wobei denn noch unentschieden bleibt, welches Aethyl, ob das ursprünglich im Bernsteinsäureäther enthaltene, oder das vom Jodäthyl herrührende, in die neue Verbindung eintritt; darüber würde sich denn durch einen späteren Versuch mit Bernsteinsäuremethyläther und Zinkäthyl, oder mit Bernsteinsäureäthyläther und Zinkmethyl Aufschlufs erhalten lassen.

Diesem eben Gesagten entspricht denn auch die Verschiedenheit der Zersetzungen, welche die beiden Zinkmonäthyläther beim Zusammenbringen mit Wasser erleiden; Zinkmonäthyl-Leucinsäureäther liefert dabei nach der von Frankland und Duppa in der oben angeführten Abhandlung S. 35 gegebenen Gleichung Leucinsäureäther und *Aethylwasserstoff*; der von mir dargestellte Körper regenerirt dagegen Bernsteinsäureäther unter Entwickelung von *Wasserstoff* nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \mathrm{C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\mathrm{ZnC_2H_5}\\ \mathrm{O}\end{smallmatrix} \\ | \\ \mathrm{C_2H_4} \\ | \\ \mathrm{C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\mathrm{ZnC_2H_5}\end{smallmatrix} \end{array} + 4(\mathrm{OH_2}) = \begin{array}{l} \mathrm{C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{O}\end{smallmatrix} \\ | \\ \mathrm{C_2H_4} \\ | \\ \mathrm{C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\mathrm{C_2H_5}\end{smallmatrix} \end{array} + 2\left(\mathrm{Zn}\begin{smallmatrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{smallmatrix}\right) + 4\,\mathrm{H}.$$

Zinkoxydhydrat wird natürlich in beiden Fällen abgeschieden. — Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dafs auch auf andere Aetherarten Zinkäthyl in ähnlicher Weise einwirkt; dafs z. B. bei den von Borodin *) beschriebenen Versuchen ähnliche Verbindungen sich anfangs gebildet

*) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 8.

haben, die bei fortgesetztem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr dann weiter zersetzt sind, unter Bildung von einfachem Zinksalz; und eben so wäre es möglich, dafs wenn bei Einwirkung von 2 Aequivalenten Zinkäthyl auf Leucinsäureäther, nachdem die erste heftige Reaction beendet ist, noch längere Zeit das Gemisch erhitzt würde, auch für das ätherificirende Aethylatom Zinkmonäthyl substituirt werden könnte, so dafs dann die von Frankland und Duppa entdeckte Reaction und diese langsamere Einwirkung nach einander mit demselben Aether einträte.

Dieselben Reactionen, die ich im Vorhergehenden für Bernsteinsäure und Bernsteinsäureäther beschrieben habe, habe ich auch mit Sebacinsäure und deren Aether vorgenommen; dabei zeigt sich aber die Analogie beider Säuren so vollkommen, dafs es überflüssig ist, noch etwas Näheres über den Verlauf der Reactionen bei Anwendung der letzteren Säure hinzuzufügen. — Ich hatte ursprünglich die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Sebacinsäureäther zu studiren beabsichtigt, in der Hoffnung, dadurch einen directen Aufschlufs über das Verhältnifs der Sebacinsäure zur Ricinolsäure zu erhalten. Die Spaltung in Sebacinsäure und Caprylalkohol, welche die Ricinolsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat erleidet, führt nämlich leicht zu der Vermuthung, die auch von Kolbe und von Kekulé in ihren Lehrbüchern (Kolbe II, 33; Kekulé II, 293) ausgesprochen ist: dafs die Ricinolsäure als Sebacinsäure aufgefafst werden könne, in welcher eine Kohlenstoffaffinität statt durch Hydroxyl durch ein Atom des Radicals Capryl gebunden ist. Für diese Vermuthung wäre es eine weitere Stütze, wenn die interessante Reaction gelänge, auch umgekehrt aus der Sebacinsäure wieder Ricinolsäure zu regeneriren, oder wenigstens durch Einführung eines anderen Alkoholradicals für Hydroxyl eine der letzteren homologe Säure zu erhalten. Der Ansicht v

Kolbe beistimmend, dafs Oxalsäure einerseits, Bernsteinsäure und Sebacinsäure andererseits nicht in dieselbe homologe Säurereihe zu rechnen sind, hoffte ich vielleicht in der Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Sebacinsäureäther das Mittel zur Lösung der erwähnten Aufgabe gefunden zu haben; denn es war ja doch immerhin denkbar, dafs, wenn Oxalsäure und Sebacinsäure *nicht* homolog, eine Verschiedenheit in der Weise sich zeigen könnte, dafs, während nach den Untersuchungen von Frankland und Duppa in der Oxalsäure ein mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoffatom durch 2 Atome Alkoholradicale substituirt werden kann, für Sebacinsäure und eben so für die ihr homologe Bernsteinsäure eine Substitution eines Atomes Hydroxyl durch ein Atom Alkoholradical erfolgen könnte. Der Umstand, dafs die Ricinolsäure, die, eine recht beständige Säure, wie oben erwähnt, sich als ein solches Product auffassen läfst, wirklich existirt, machte mir diese Möglichkeit um so plausibler. Da ich die Sebacinsäure für diese Versuche erst rein darstellen mufste, so nahm ich zunächst die oben beschriebenen Untersuchungen der Bernsteinsäure vor; und wenn ich durch diese, bei der Ueberzeugung von der Homologie der beiden Säuren, auch zu der Ansicht kam, dafs die Reactionen mit Sebacinsäure nicht das gehoffte Resultat liefern möchten, so habe ich sie doch genau weiter verfolgt, um für diese Reductionseinwirkungen die Homologie der Bernsteinsäure und Sebacinsäure im Gegensatz zur Oxalsäure mit um so gröfserer Bestimmtheit bestätigt zu sehen. Bei allen Versuchen konnte ich, wie gesagt, immer nur wieder Sebacinsäure erhalten, und es mufs späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, ob vielleicht auf einem anderen Wege die Einführung eines Alkoholradicals in diese zweibasischen Säuren für Hydroxyl gelingen kann.

Neben diesen Verschiedenheiten im Verhalten der Oxalsäure und Bernsteinsäure gegen Reductionsmittel, die als Beweise genügen möchten, dafs die erstere nicht als wirkliches Anfangsglied der Bernsteinsäurereihe betrachtet werden darf, liefsen sich als weitere Argumente hierfür noch andere schon länger bekannte Reactionen anführen. Zunächst das verschiedene Verhalten der Aether dieser beiden Säuren gegen Natriumamalgam. Loewig *) stellte bekanntlich in seinen schönen Untersuchungen auf diesem Wege aus dem Oxalsäureäther die Desoxalsäure dar; während nach den Angaben von Fehling **) beim Behandeln von Bernsteinsäureäther mit Kalium eine ganz andere Einwirkung stattfindet, indem sich ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$ bildet, der sich als Bernsteinsäureanhydrid auffassen läfst, in welchem für ein Atom Wasserstoff ein Atom Aethyl ***) getreten ist. — Dann ferner die Unmöglichkeit,

*) Jahresber. der Schlesischen Gesellschaft 1861, Heft 1.

**) Diese Annalen XLIX, 192.

***) Ob dieser interessanten Substanz wirklich die ihr von Fehling beigelegte Zusammensetzung zukommt, schien mir noch nicht vollständig sicher zu sein. Ich glaubte am Einfachsten darüber Aufklärung erhalten zu können, wenn ich einen anderen Aether der Bernsteinsäure derselben Reaction unterwürfe. Zu dem Ende habe ich den Amyläther mit Natriumamalgam behandelt. Nach mehrtägiger Einwirkung, die ich durch öfteres starkes Umschütteln unterstützte, wurde die Masse mit wenig Wasser übergossen, schnell zum Kochen desselben erhitzt und filtrirt. Der Geruch nach Amylalkohol war deutlich wahrzunehmen, aber in dem wässerigen Filtrat neben bernsteinsaurem Natron und einer geringen Menge baldriansaurem Natron (durch Oxydation des Amylalkohols entstanden) kein krystallinischer Körper nachzuweisen. Ein ziemlich dickflüssiges Oel, das auf der wässerigen Lösung schwimmend nach dem Filtriren auf dem Filter zurückblieb, wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt. Es bestand aus sehr wenig Amylalkohol und unverändertem Bernsteinsäure-Amyläther, der, ohne Rückstand in der Retorte zu

das Anhydrid und eben so das Chlorid der Oxalsäure darzustellen, während die entsprechenden, der Bernsteinsäure zugehörigen Verbindungen mit Leichtigkeit darzustellen sind. Dieses letztere hat man wohl damit als natürlich erklären wollen, dafs das Radical der Oxalsäure keinen Wasserstoff enthielte, während in dem der Bernsteinsäure solcher enthalten sei; aber wenn man das auch als Erklärung gelten lassen will, so dürfen doch, sobald das Vorhandensein oder Fehlen des Wasserstoffs im Radical solche Unterschiede im chemischen Verhalten zweier Verbindungen bedingt, diese nicht als homolog betrachtet werden. Für die Characteristik homologer Verbindungen genügt es nicht, dafs bestimmten Differenzen in der Zusammensetzung bestimmte Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften entsprechen, sondern vor Allem gehört Uebereinstimmung in den chemischen Eigenschaften dazu; das heifst: als homolog können nur solche Verbindungen bezeichnet werden, die neben der Eigenschaft, bei Einwirkung *gleicher* Agentien in *gleichem* Sinne zu reagiren, dann noch für bestimmte Zusammensetzungsdifferenzen besondere Regelmäfsigkeiten in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen. Und selbst dieses letztere tritt für Oxalsäure und Bernsteinsäure nicht einmal ein; denn für die Differenz von C_2H_4 in ihren Formeln müfsten ihre Aether eine Siedepunktsdifferenz von 38 bis 40° zeigen: es siedet aber der eine bei 186° C., der andere nahezu bei 214° C., was etwa einer Differenz von nur 28° entspricht. Die Annahme der Radicale Oxalyl (C_2O_2) und Succinyl ($C_4H_4O_2$)

---

lassen, abdestillirt werden konnte. Es hätte, wenn die Reaction nach Fehling's Vermuthung verläuft, sich ein nach der Formel $C_9H_{14}O_8$ zusammengesetzter Körper bilden müssen; doch möchte ich mich noch nicht mit Bestimmtheit dagegen aussprechen, bevor ich die Reaction mit Kalium angestellt habe.

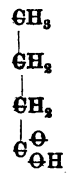
kann natürlich durch das Gesagte nicht im Geringsten widerlegt sein, aber als homolog dürfen sie eben so wenig aufgefafst werden, wie z. B. Chlorpropionylchlorid und Aethylenchlorid.

Es ist namentlich in neuerer Zeit schon mehrmals darauf hingewiesen worden, in wie naher Beziehung die Oxalsäure zur Essigsäure steht; und in der That glaube ich, dafs man nicht irre geht, wenn man die erstere eben so als einen Abkömmling von der Essigsäure betrachtet, wie die Glycolsäure oder die Chloressigsäure. Alle sogenannten Constitutionsformeln, die man überhaupt je zur Erklärung der bis jetzt bekannten Reactionen der Essigsäure aufgestellt hat, finden ihren Ausdruck in der Formel : $\begin{array}{l} \text{C}H_3 \\ |\text{O} \\ \text{C}\text{O}H \end{array}$; diese Formel besagt : in der Essigsäure sind zwei Kohlenstoffatome unter gegenseitiger Bindung je einer Affinität (oder Atomität, oder Valenz) an einander gelagert, und von den restirenden sechs anderen Affinitäten sind die drei des einen Kohlenstoffatoms mit drei Wasserstoffatomitäten, die drei des anderen durch drei Atomitäten zweier Sauerstoffatome, deren vierte Affinität noch ein Wasserstoffatom bindet, gesättigt. Nach dieser Formel erklären sich leicht alle Umsetzungen, deren die Essigsäure fähig ist; und alle Producte, die dabei entstehen, so, dafs die einaffine Bindung der zwei Kohlenstoffatome unverändert bestehen bleibt, sind als directe Abkömmlinge der Essigsäure aufzufassen. Tritt z. B. durch Substitution an die Stelle eines der drei direct an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome ein Atom Chlor, so entsteht die Monochloressigsäure $\begin{array}{l} \text{C}H_2 \\ \text{Cl} \\ |\text{O} \\ \text{C}\text{O}H \end{array}$, die noch stets als ein direct von der Essigsäure sich herleitender Abkömmling betrachtet worden ist. Wenn nun weiter beim Kochen mit Kalihydrat das Chloratom entzogen wird, und an dessen Stelle ein Atom Hydroxyl

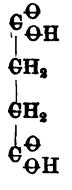
(ΘH) mit einer Kohlenstoffaffinität in Verbindung tritt, so entsteht die Glycolsäure $\begin{matrix} C^{H_2}_{\Theta H} \\ |\Theta \\ C^{\Theta}_{\Theta H} \end{matrix}$. Wenn diese sich auch als eine sogenannte zweiatomige Säure in ihren Reactionen zu erkennen giebt, so steht sie doch zur Essigsäure und Chloressigsäure, in die sie beide leicht wieder übergeführt werden kann, in der nächsten Beziehung, und es ist kein Grund einzusehen, warum man in ihr ein neu entstandenes Radical ($C_2H_2\Theta$), wie es die Typentheorie thut, annehmen soll. Die eben aufgestellte Formel leistet zur Erklärung aller Reactionen der Glycolsäure vollständig Genüge, ja sie läfst die Einbasicität und Zweiatomigkeit viel leichter und besser erkennen, als z. B. die typische Formel $\frac{(C_2H_2\Theta)}{H_2}\Theta_2$. Und wenn man sich andererseits in der Essigsäure das Atom Hydroxyl durch ein Atom Wasserstoff ersetzt denkt (eine Reaction, die wir durch ein geeignetes Reductionsmittel direct auszuführen jedenfalls noch lernen werden), so resultirt der Aldehyd $\begin{matrix} C^{H_3} \\ |\Theta \\ C_H \end{matrix}$; ein Körper, der seinem chemischen Character nach der Essigsäure doch mindestens eben so fern steht, wie die Glycolsäure, von dem aber doch kein Chemiker leugnet, dafs er in der engsten Relation zur Essigsäure stehe. Und weiter, wird die Glycolsäure oxydirt, so können die beiden letzten an den Kohlenstoff direct gebundenen Wasserstoffatome entzogen und an ihrer Stelle ein Sauerstoffatom mit seinen zwei Valenzen eingeführt werden; es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $\begin{matrix} C^{\Theta} \\ |\Theta \\ C^{\Theta}_{\Theta H} \end{matrix}$, die Oxalsäure, die, obgleich eine wirkliche zweibasische Säure, obgleich keinen anderen, als sogenannten basischen Wasserstoff enthaltend, doch in natür-

lichster naher Beziehung zur Essigsäure steht, doch als directer Abkömmling derselben aufgefafst werden mufs, da sie das Characteristische der Essigsäuregruppe hat, nämlich sich auf zwei durch je eine Affinität verbundene Kohlenstoffatome zurückführt. Sie ist aber das höchste noch zur Essigsäure gehörende Oxydationsproduct derselben; denn geht die Oxydation weiter, so wird unter Bildung von Kohlensäure die Verbindung der beiden Kohlenstoffatome getrennt, und damit hört das für die Essigsäuregruppe Characteristische auf. Es würde mich zu weit führen, in consequenter Weise auch nach anderen Richtungen hin diese Betrachtungen hier weiter auszudehnen; ich bin gegenwärtig mit einer vollständigen Zusammenstellung derselben an anderem Orte beschäftigt. Es genügt das Gesagte, um daraus die Verschiedenheit der Stellungen, welche Oxalsäure und Bernsteinsäure im chemischen System einnehmen, zu entwickeln.

Es würde, wenn Oxalsäure und Bernsteinsäure Glieder derselben homologen Reihe wären, die letztere, wie man leicht sieht, in dem nämlichen Verhältnifs zur Buttersäure stehen, welches für die erstere der Essigsäure gegenüber oben entwickelt wurde, da an der Homologie der Essigsäure und Buttersäure zu zweifeln kein Grund vorliegt. Nach der gewöhnlichen Anschauungsweise denkt man sich je zwei einander zunächststehende Glieder der homologen Reihe der fetten Säuren in der Relation befindlich, dafs das Glied mit höherem Kohlenstoffgehalt ein Atom Methyl an der Stelle, direct an Kohlenstoff angelagert, enthalte, an welcher in dem niedrigeren Gliede ein Atom Wasserstoff sich befindet, und zwar beim allmäligen Hinaufsteigen in der homologen Reihe in der Weise, dafs immer wieder in das zuletzt eingetretene Methylatom das neue Methylatom für Wasserstoff eintritt. Danach leitet sich für die Buttersäure die folgende, auf die einzelnen Kohlenstoffatome zurückgeführte Formel ab:



, und aus ihr würde auf dem einfachen Wege der Oxydation eine der Oxalsäure entsprechende Säure nach der Formel



hergeleitet werden können, deren Homologie mit Oxalsäure in dem oben ausgesprochenen Sinne freilich nicht direct augenfällig wäre, aber bei der Zurückführung beider Säuren auf Essigsäure und Buttersäure leicht erkannt werden müfste. Diese Butoxalsäure, wie man sie bezeichnen könnte, hat mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure gleiche Zusammensetzung, kann aber *nicht* mit derselben identisch sein; denn in diesem Falle müfste man erwarten, dafs sich die Bernsteinsäure eben so leicht zu Butyllactinsäure reduciren liefse, wie Oxalsäure zu Glycolsäure; dafs sie bei Einwirkung von Jodäthyl und Zink eine Diäthylbutyllactinsäure liefern müfste u. s. w. : Reactionen, die, wie ich oben gezeigt habe, die gewöhnliche Bernsteinsäure nicht giebt, denen aber die Butoxalsäure, wenn sie, woran zu zweifeln bislang kein Grund einzusehen ist, dargestellt wird, jedenfalls entsprechen wird. Man könnte gegen diese Betrachtungen einwenden, dafs, wenn diese Reduction auch nicht gelungen sei, die gewöhnliche Bernsteinsäure doch zur Buttersäure in einem sehr nahen Verhältnisse stehen müsse, da nach den Angaben von Dessaignes*) erstere durch einfache Oxydation mit Salpetersäure aus letzterer erhalten

*) Diese Annalen LXXIV, 361.

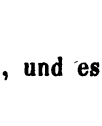
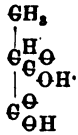
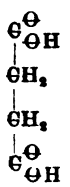
werden könne. Diese Angabe ist allerdings in die meisten Lehrbücher der organischen Chemie übergegangen und die Reaction ist von Kekulé (II, 24) sogar durch die einfache Formel erklärt worden :

$$C_4H_8O_2 + 8\,O = H_2O + C_4H_6O_4,$$

als ob dabei eine glatte und einfache Oxydation stattfände, wie z. B. bei Ueberführung des Alkohols oder der Glycolsäure in Oxalsäure; ich habe mich aber durch Versuche davon überzeugt, dafs dieses durchaus nicht der Fall ist.

Aus einer ziemlichen Menge reiner Buttersäure konnte ich nach mehrtägigem anhaltendem Kochen mit concentrirter Salpetersäure nur ganz geringe Mengen eines festen Körpers bekommen, in denen vielleicht Spuren von Bernsteinsäure enthalten waren, die ich aber nicht durch Sublimation gewinnen konnte. Bei einem Versuch, den geringen festen Rückstand, wie ich ihn nach dem Abdestilliren der Buttersäure erhalten hatte, zwischen zwei Uhrgläsern zu sublimiren, trat beim Erhitzen Verpuffung ein, so dafs ich vermuthe, die Hauptmenge desselben möge ein Nitrosubstitutionsproduct sein. Wenn aber Dessaignes wirklich eine geringe Menge Bernsteinsäure erhalten konnte, was er übrigens nur durch eine Silberbestimmung des Silbersalzes belegt : so ist meiner Ansicht nach *keinenfalls* an eine *directe einfache* Oxydation zu denken, sondern vielmehr eine *tiefer eingreifende* Zersetzung des Buttersäuremoleculs anzunehmen, wie sie ja bei der Oxydation aller höheren Glieder der fetten Säurereihe auftritt unter Bildung von Bernsteinsäure. Nicht anders mag es sich auch mit der von Friedel und Machuca (Compt. rend. LII, 1027; Ann. CXX, 279) erwähnten Bildung von Bernsteinsäure durch Erhitzen von Buttersäure und Brom auf 210° C. verhalten.

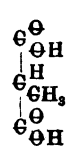
Mir scheint für die Auffassung der Bernsteinsäure ihrer chemischen Structur nach eine andere Reaction von gröfster

Bedeutung zu sein, die von Kolbe*) und Hugo Müller**) gleichzeitig entdeckt worden ist; nämlich die Ueberführung von Cyanessigsäure in Malonsäure und von Cyanpropionsäure in Bernsteinsäure. Wenn allerdings auch namentlich für diese letzte noch nicht mit voller Sicherheit ihre Identität mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure nachgewiesen ist: so zweifle ich nicht daran und möchte es nicht unterlassen, schon jetzt darauf aufmerksam zu machen, wie einfach die nähere Betrachtung dieser Reaction zur vollständigen Erklärung der Verschiedenheit zwischen wirklicher Bernsteinsäure und der Homologen der Oxalsäure (Butoxalsäure) hinführt. Nach dem oben Erörterten ist die der Cyanpropionsäure zukommende Formel  , und es ist also die chemische Structur der daraus von Hugo Müller erhaltenen neuen Säure unzweifelhaft abzuleiten nach der Formel  . Es ist, wie man auf den ersten Blick sieht, dieser Körper wesentlich verschieden von dem, dessen Ableitung der Formel  entspricht; denn während in diesem letzteren die beiden Kohlenstoffatome, welche je drei ihrer Affinitäten durch Sauerstoff und Hydroxyl gesättigt haben, mit ihrer vierten

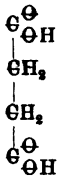
*) Diese Annalen CXXXI, 348.

**) Daselbst CXXXI, 350.

Atomität an *zwei verschiedene* Kohlenstoffatome gebunden sind, die unter einander ebenfalls mit je einer Affinität verbunden jede noch 2 Atome Wasserstoff binden, sind in dem ersten Falle die beiden zu je drei Affinitäten mit Sauerstoff und Hydroxyl gesättigten Kohlenstoffatome mit ihren noch übrigen Valenzen an *dasselbe* Kohlenstoffatom gelagert, von dessen zwei anderen Affinitäten die eine durch ein Atom Wasserstoff, die andere durch ein Atom Methyl gesättigt ist. Schreibt man die hier für die Bernsteinsäure abgeleitete Formel in etwas anderer Anordnung, natürlich nur so, dafs ihre chemische Structur dieselbe bleibt, so stellt sich das Verhältnifs der beiden isomeren Säuren in folgender Weise heraus :

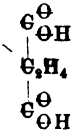


und



Bernsteinsäure Butoxalsäure.

Beide Formeln finden ihren Ausdruck in der schon seit lange für die Bernsteinsäure gebrauchten Formel :



in welcher das Radical C_2H_4 als die beiden mit Sauerstoff und Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatome zusammenhaltend angenommen ist; und wie man sieht unterscheiden sich die beiden oberen Formeln von einander nur durch die verschiedene Ableitung dieses Radicals. Auch dieser letztere Punkt ist schon früher, wenn auch von einem anderen Gesichtspunkt aus, in Betracht gezogen, und namentlich von

Kolbe *) und Kekulé **), sowie von Butlerow ***) besprochen worden. Die beiden ersteren Chemiker stimmen darin überein, dafs das in der Bernsteinsäure anzunehmende Radical (C_2H_4) *Aethylen* sei; nur betrachtet Kolbe dessen chemische Structur der Formel $\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}$ oder $\overset{CH_3}{CH}$, Kekulé dagegen der Formel $\overset{CH_2}{CH_2}$ entsprechend.

Was diese Frage nach der chemischen Structur des Aethylens anbetrifft, so stimme ich darin mit Kekulé überein, dafs seine und nicht Kolbe's Ansicht, wie auch Butlerow vermuthet, dem Verhalten und der Ableitung des Aethylens entspricht, und glaube, dafs die von Kolbe aufgestellte Formel $\overset{CH_3}{CH}$ vielmehr dem Aethyliden zukommt, wie man es im Aldehyd und namentlich in dem aus diesem dargestellten Aethylidenchlorid, -jodid u. s. w. als Radical annehmen kann. Für die Bernsteinsäure aber stimmt, wie man leicht sieht, die im Obigen von mir abgeleitete chemische Structur mit der Kolbe'schen Formel vollkommen überein; und nur wenn man in ihr, vielleicht der einfacheren Schreibweise wegen, das zweiatomige Radical (C_2H_4) annehmen will, gehen unsere Ansichten dahin auseinander, dafs als solches dann nicht (was Kolbe meint) das gewöhnliche Aethylen, sondern das vom Aldehyd ableitbare Aethyliden (oder Aldehyden) betrachtet werden mufs. Wie ich aus mündlicher Mittheilung weifs, stimmt Erlenmeyer darin mit mir überein und ist gegenwärtig mit Untersuchungen beschäftigt, die weitere Beweise für unsere Ansicht beischaffen sollen.

---

*) Zeitschr. Chem. Pharm. VI, 16.

**) Diese Annalen Supplementbd. II, 114.

***) Zeitschr. Chem. Pharm. VI, 521.

Noch einen Umstand kann ich hier nicht unerwähnt lassen, der vielleicht gegen meine Auffassung als Beweismittel aufgeführt werden könnte: nämlich die von Simpson *) aufgefundene Synthese der Bernsteinsäure aus Aethylencyanid, das heifst aus der Verbindung ($C_2H_4Cy_2$), wie sie beim Erhitzen von Bromäthylen mit Cyankalium und Alkohol sich bildet.

Die Ansicht, dafs die chemische Structur des Aethylens, wie wir es als Gas **) im freien Zustand kennen, der Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$ entspricht, kann nur in dem Sinne ausgesprochen werden, dafs man sich die beiden Kohlenstoffatome unter einander durch Austausch je zweier Affinitäten gebunden denkt. Bei der Einwirkung von Cl, Br u. s. w. auf Aethylen wird dann die Bindung zweier solcher Affinitäten (von jedem Kohlenstoffatom natürlich einer) aufgehoben und an diese lagern sich nun zwei Cl- u. s. w. atome an nach der Gleichung:

---

*) Diese Annalen CXVIII, 373.

**) Meiner Ansicht von der Atomigkeit des Kohlenstoffs nach glaube ich, dafs das Radical $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix}$ in dem dieser Formel entsprechenden Molecul nicht existiren kann; sondern dafs, wenn wir das Aethyliden einmal aus einer Verbindung in freien Zustand zu setzen lernen, es entweder die doppelte Moleculargröfse besitzen, oder im Moment seines Freiwerdens, indem sich zwei weitere Kohlenstoffaffinitäten sättigen, in das gewöhnliche Aethylen übergehen wird, wobei dann freilich ein Wechsel für ein Wasserstoffatom angenommen werden müfste in Bezug auf das Kohlenstoffatom, an das es angelagert ist. Dieser Ansicht scheint auch Butlerow beizustimmen, indem er (Zeitschr. Chem. Pharm. VI, 511 Anm.) die Consequenzen zieht, die aus der von Kolbe vertheidigten Möglichkeit folgen, dafs ein einzelnes Kohlenstoffatom auch zweiatomig oder dreiatomig sein könnte.

$$\begin{matrix} \text{Ꞓ}H_2 \\ \| \\ \text{Ꞓ}H_2 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} \text{Ꞓ}\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \\ | \\ \text{Ꞓ}\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \end{matrix}$$

während die isomere Aethylidenverbindung (die mit Chloräthylchlorür identisch ist) die zwei Atome Cl in anderer Weise gebunden enthält; sie ist ja entstanden aus dem Aldehyd dadurch, daſs zwei Atome Cl an die Stelle eines Sauerstoffatomes, also in Verbindung mit zwei Affinitäten *desselben* Kohlenstoffatomes, getreten sind nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} \text{Ꞓ}H_3 \\ | \\ \text{Ꞓ}\begin{matrix} H \\ \text{Ꞓ} \end{matrix} \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} \text{Ꞓ}H_3 \\ | \\ \text{Ꞓ}\begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \end{matrix} + \text{u. s. w.}$$

Es lieſse sich nun vermuthen, daſs in derselben Art, wie bei den gechlorten Substitutionsproducten, auch zwei isomere Cyanverbindungen existirten, die verschieden wären nach folgenden Formeln:

$$\begin{matrix} \text{Ꞓ}\begin{matrix} H_2 \\ Cy \end{matrix} \\ | \\ \text{Ꞓ}\begin{matrix} H_2 \\ Cy \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} \text{Ꞓ}H_3 \\ | \\ \text{Ꞓ}\begin{matrix} H \\ Cy_2 \end{matrix} \end{matrix}.$$

Dieses scheint aber in der That nicht der Fall zu sein, wenigstens kommt der aus dem Bromelayl dargestellten Verbindung, die Simpson zu seinen Versuchen benutzte, offenbar nicht die erste der beiden Formeln zu; sie ist keine Elaylverbindung, oder sie verleugnet doch die Analogie zu den anderen *wirklichen* Elaylverbindungen, nach der sie beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entweder in $\text{Ꞓ}_2H_3Cy + HCy$ oder in $\text{Ꞓ}_2H_2 + 2HCy$ zerfallen müſste. Man sieht also, der Versuch Simpson's beweist gerade das Gegentheil von dem, was ich oben als Einwand annahm: er beweist, daſs die Bernsteinsäure das Radical Aethyliden und *nicht* das Radical Aethylen enthält; denn wenn sie letzteres enthielte, so könnte sie *nicht* aus der Verbindung $\text{Ꞓ}_2H_4Cy_2$ dargestellt werden. — Uebrigens ist es durchaus nicht Ueberraschendes, daſs das Bromäthylen beim Behandeln mit Cyankalium und

Alkohol aus einer *Aethylen*verbindung eine *Aethyliden*verbindung geliefert hat, wenn man bedenkt, in wie naher Beziehung dasselbe nach den Untersuchungen von Carius *) zum Aldehyd und den von ihm sich ableitenden Producten steht, und wie leicht es schon beim Erhitzen mit Alkohol in solche übergeführt werden kann.

Es liefsen sich an das Gesagte noch theoretische Betrachtungen anknüpfen über das Verhältnifs, in dem die Bernsteinsäure zu der Acetonsäure oder zur Isobuttersäure stehen könnte, und über die Gründe, warum sie nicht durch Reduction in einen von diesen Körpern übergeführt worden sei oder übergeführt werden könnte; doch sind die Zersetzungsnamentlich die Oxydationsproducte dieser Körper noch zu wenig studirt, als dafs sich schon jetzt ein Erfolg davon erwarten liefse.

Freiburg im Breisgau, September 1866.

Ueber Pikrinsäureäther;

von *H. Müller* und *J. Stenhouse* **).

Mitscherlich ***) glaubte diese Verbindung durch mehrstündiges Digeriren einer mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol erhalten zu haben. Dieser Versuch ist durch Erdmann und mehrere andere Chemiker wiederholt worden, doch ohne Erfolg, insofern eine gewisse Menge verharzter Pikrinsäure das einzige Product war.

*) Diese Annalen CXXXI, 174 ff.

**) Journal of the Chemical Society [2] IV, 235.

***) Lehrbuch der Chemie I, 222.

Der Pikrinsäureäther läfst sich indessen durch die Einwirkung von pikrinsaurem Silber auf Jodäthyl leicht darstellen. — Eines der zweckmäfsigsten Verfahren zur Darstellung des pikrinsauren Silbers ist, einen Ueberschufs von kohlensaurem Silber zu einer heifsen Lösung von Pikrinsäure zu setzen, einige Minuten kochen zu lassen, die Lösung zu filtriren und sie erkalten zu lassen, wo pikrinsaures Silber in schönen glänzenden gelben Nadeln, die zu strahlenförmigen Gruppen vereinigt sind, auskrystallisirt. In einen, mit einer langen verticalen Kühlröhre versehenen Kolben bringt man 1 Gewichtstheil dieses Salzes im vollkommen getrockneten Zustand und gieſst dann 5 Gewichtstheile Jodäthyl dazu. Durch Anwendung dieses grofsen Ueberschusses von Jodäthyl, nämlich 10 mal so viel als theoretisch nöthig wäre, erhitzt sich die Flüssigkeit nicht sehr stark, und man vermeidet auf diese Art den Verlust von Jodäthyl, welcher bei der Anwendung gleicher Gewichtstheile statthat, wo die Einwirkung eine sehr heftige ist. Nachdem man das Gemisch eine kurze Zeit lang hat stehen lassen, wird es zur Vervollständigung der Zersetzung in einem Wasserbade 5 bis 10 Minuten lang erwärmt, und nachdem man die verticale Kühlröhre mit einer kurzen nach abwärts geneigten vertauscht hat, destillirt man das überschüssige Jodäthyl ab. — Zu dem Rückstand in dem Kolben, welcher aus Jodsilber und pikrinsaurem Aethyl besteht, setzt man 8 Theile Weingeist, läfst das Ganze einige Minuten lang sieden und filtrirt; bei dem Erkalten des Filtrats scheidet sich der Pikrinsäureäther in langen Nadeln ab. Durch nochmalige Behandlung des Rückstandes mit Weingeist läfst sich eine weitere Menge von dem Aether ausziehen. Die ganze Menge des Productes wird 1- oder 2 mal aus Weingeist umkrystallisirt und mit destillirtem Wasser gut gewaschen, um die kleine Menge noch anhängender Pikrinsäure zu entfernen.

Nimmt man für die Darstellung des Pikrinsäureäthers an der Stelle von reinem Jodäthyl eine alkoholische Lösung desselben, so wird viel Pikrinsäure frei und zugleich etwas Aethyläther gebildet. Um den Pikrinsäureäther aus dieser Mischung zu erhalten, filtrirt man die Lösung von dem Jodsilber ab und läfst sie, nach dem Eindampfen, mit Wasser kochen, in welches hinlänglich viel kohlensaures Calcium nach und nach eingetragen wird, um die freie Pikrinsäure zu sättigen. Der Pikrinsäureäther scheidet sich in der Form eines schweren Oeles ab, welches bei dem Erkalten erstarrt und in der bereits beschriebenen Weise gereinigt werden kann. Das zuerst angegebene Verfahren ist jedoch weitaus das Beste.

Der in der beschriebenen Weise gereinigte Pikrinsäureäther besteht aus fast farblosen, nur einen schwachen Stich ins Gelbe zeigenden Nadeln, welche bei langsamer Ausscheidung aus weingeistigen Lösungen leicht 1 bis 2 Zoll lang erhalten werden. Dem Licht ausgesetzt färben sie sich allmälig. Er ist wenig löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung er bei dem Erkalten derselben vollständig auskrystallisirt. Er ist auch löslich in Jodäthyl, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Er schmilzt bei 78,5° C. und erstarrt bei 73°. Auf einem Platinblech erhitzt verbrennt er mit rauchender Flamme. Aber wenn in einer Glasröhre erhitzt, schmilzt er, und bei Steigerung der Hitze wird er unter schwachem Abbrennen und Ausscheidung von Kohle zersetzt.

Die im leeren Raum getrocknete Substanz wurde analysirt und ergab der Formel $C_6N_3O_7H_2 . C_2H_5$ entsprechende Resultate :

	berechnet	gefunden	
C_8	37,36	37,33	37,37
H_7	2,72	2,76	3,18
N_3	16,34	—	—
O_7	43,58	—	—

Ueber Physostigmin;

von *O. Hesse.*

Zu den interessantesten Pflanzengiften ist unbedingt das Physostigmin zu zählen, das vor einigen Jahren von J. Jobst und mir *) in der Calabarbohne aufgefunden wurde. Leider mufste damals die Kenntnifs darüber lückenhaft bleiben, da man das Alkaloïd in äufserst geringer Menge erhielt, so dafs ich mich alsbald, nachdem gröfsere Mengen Rohmaterial anlangten, mit der weiteren Untersuchung des Alkaloïdes befafste, welche durch mancherlei Umstände unterbrochen erst jetzt beendet werden konnte.

Nach den vielen darüber gemachten Erfahrungen halte ich das folgende Verfahren für das beste zur Darstellung des Physostigmins. Das frisch bereitete alkoholische Extract der Bohne vermischt man mit einem Ueberschufs von doppeltkohlensaurem Natron und schüttelt die Lösung in einem hohen Cylinder, etwa einem weiten Glasrohr, mit der nöthigen Menge Aether, behandelt den Aether mit einer ganz verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure, und erhält so eine kaum gefärbte saure Lösung des Physostigmins, während ölige Substanzen sammt dem Riechstoff der Bohne im Aether gelöst bleiben. Die saure Lösung wird vom Aether vollständig **) getrennt und durch ein angefeuchtetes Filtrum filtrirt, um die letzten Reste fetter Substanzen, die in der Lösung suspendirt sind, zu beseitigen. Die vollkommen klare Lösung vermischt man wieder mit einem Ueberschufs von Natronbicarbonat und behandelt sie in einem engen Glascylinder mit

*) Diese Annalen CXXIX, 115.

**) Die in der Säure gelöste Menge Aether kann man im Exsiccator, besser noch mittelst der Luftpumpe entfernen.

der genügenden Menge Aether, welcher abgehoben bei seiner Verdunstung das Alkaloïd im reinen Zustand zurückläfst. Mit verdünnter Essigsäure mufs es eine klare farblose Lösung liefern; ist diefs nicht der Fall, so hat man die letztere Operation zu wiederholen.

Bei der spontanen Verdunstung des Aethers bleibt das Physostigmin als ein farbloser Firnifs zurück, welcher im Exsiccator zu einer spröden Masse austrocknet, die sich in Blättchen von den Gefäfswandungen ablösen läfst. Eine geringe Temperaturerhöhung reicht hin, um die Substanz erweichen zu lassen. Bei etwa 40° C. ist das Physostigmin zähflüssig und läfst sich in langen Fäden ausziehen, die bei ihrem Erkalten sehr leicht zusammenbrechen. Bei 45° C. endlich ist die Substanz vollkommen flüssig.

Das Physostigmin verträgt auf kurze Zeit die Temperatur von 100°, ohne sich zu verändern; wird es aber längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so zeigen sich in der Schmelze mehr und mehr röthliche Streifen, und dann liefert es mit Säuren rothe Lösungen. Sehr rasch tritt diese Veränderung ein, wenn man die feuchte Substanz jener Temperatur aussetzt. Bei Luftzutritt endlich höher erhitzt verbrennt das Alkaloïd ohne einen Rückstand zu lassen.

Das Physostigmin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, weniger leicht in kaltem Wasser, reagirt stark basisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Wird das Alkaloïd in Wasser vertheilt und Kohlensäure hinzugeleitet, so löst es sich alsbald auf und liefert eine basisch reagirende Lösung ohne allen Geschmack. Beim gelinden Erwärmen trübt sich diese Lösung und scheidet das Alkaloïd in farblosen Oeltröpfchen ab; wird aber die Lösung längere Zeit erhitzt, so färbt sie sich roth und schliefslich bleibt beim Verdampfen eine amorphe kirschrothe Masse als Rückstand, in der noch ein Theil des Phy-

sostigmins im unveränderten Zustande enthalten ist. Auch wenn man die wässerige Lösung des Alkaloïds bei Zimmertemperatur der Luft aussetzt, tritt jene Veränderung ein.

Die Salze des Physostigmins sind wie die Base selbst geschmacklos. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure lösen zwar das Alkaloïd farblos, aber nach kurzer Zeit färben sich diese Lösungen roth, so dafs aus diesem Grunde von der Untersuchung der eigentlichen Physostigminsalze abgesehen wurde. Schon früher (a. a. O. S. 119) wurde hervorgehoben, dafs Schwefelwasserstoff die Salzlösungen des Physostigmins mehr oder weniger entfärbe. Die vollständige Entfärbung findet nun in allen den Fällen statt, wo die Zersetzung nur unbedeutend ist, aber die so entfärbte Lösung nimmt bald die rothe Farbe wieder an, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Aufser Schwefelwasserstoff entfärbt auch unterschwefligsaures Natron und schweflige Säure, sowie Thierkohle die rothen Physostigminlösungen.

Die farblose concentrirte Lösung in Essigsäure wird durch doppelt-kohlensaures Natron oder Kali milchig getrübt, indem sich das Alkaloïd in kleinen farblosen Oeltröpfchen abscheidet. Ganz dem ähnlich verhält sich Ammoniak und kohlensaures Natron, aber diese Substanzen veranlassen aufser der öligen Fällung nur zu bald die Veränderung des Physostigmins. Bei Anwendung von Bicarbonat der Alkalien färbt sich die Lösung erst nach einigen Stunden roth, bei Sodalösung nach wenigen Minuten und bei Ammoniak tritt diese Färbung fast augenblicklich ein. Die mit Sodalösung vermischte noch farblose Lösung färbt sich sogleich intensiv orangeroth, sobald sie bei Luftzutritt zum Kochen erhitzt wird. In allen diesen Fällen tritt Oxydation ein, die sich allmälig auf die ganze Menge des Alkaloïds erstreckt. Schüttelt man eine solche veränderte Lösung mit Aether, so

nimmt dieser aufser dem noch unveränderten Alkaloïde je nach dem Grade der Zersetzung mehr oder weniger von den Zersetzungsproducten auf und liefert dann, sobald die Zersetzung nur unbedeutend war, mit verdünnter Schwefelsäure eine blaue Sulfatlösung, während sich bei der weiter vorgeschrittenen Zersetzung der Aether bräunlichgelb färbt und eine rothe Sulfatlösung liefert.

Chlorkalk färbt die Lösung des Physostigmins anfänglich intensiv roth, aber bei weiterem Zusatz von Chlorkalklösung wird die Lösung wie die des Orcins vollständig gebleicht.

Concentrirte Salpetersäure löst das Alkaloïd mit gelber Farbe, eben so concentrirte Schwefelsäure, doch färbt sich die letztere Lösung bald olivengrün.

Endlich wurde auch die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten unveränderten Substanz ermittelt und die Formel $C_{30}H_{21}N_3O_4$, also die eines Triamins, gefunden.

Es lieferten nämlich : 0,193 Grm. Substanz 0,4615 CO_2 und 0,132 HO. 0,223 Grm. Substanz mit Natronkalk 0,034608 N.

	Theorie		Versuch
C_{30}	180	65,45	65,21
H_{21}	21	7,63	7,59
N_3	42	15,27	15,52
O_4	32	11,65	—
	275	100,00.	

Es wurde schon vor mehreren Jahren (a. a. O.) hervorgehoben, dafs das Physostigmin Eisenoxyd aus neutralem Eisenchlorid fälle, dafs es mit jodirtem Jodkalium einen kermesfarbenen Niederschlag gebe, und dafs ferner seine Salzlösungen mit HgCl, $AuCl_3$ und Gerbsäure Niederschläge liefern. Alles diefs habe ich wieder beobachtet, dagegen beruht die Angabe, dafs das salzsaure Physostigmin auch durch Platinchlorid gefällt werde, auf einem Irrthum; durch Platinchlorid wird nur eine Veränderung der Substanz veranlafst.

Von Kaliumquecksilberjodid werden die Physostigminsalze weifs gefällt. Der Niederschlag zieht sich zu einer gelblichen Masse zusammen, die in Wasser unlöslich, in verdünnter Salzsäure schwer löslich ist, sich dagegen leicht in Aether und besonders in Alkohol löst, auch aus letzterem zum Theil in kleinen farblosen Krystallen, concentrisch gruppirten Prismen, erhalten werden kann. Gegen 70° C. schmilzt das Physostigminquecksilberjodid zu einem blafsgelben Oel, das beim Erkalten amorph erstarrt. Die im Exsiccator getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0,266 Grm. erster Bereitung gaben 0,0715 HgS.

II. 0,395 Grm. zweiter Bereitung 0,1075 HgS und 0,319 AgJ.

Wir haben somit für dieses Salz die Formel $C_{30}H_{21}N_3O_4$, HJ + 2 HgJ.

	Berechnung	Versuch I.	Versuch II.
2 Hg	23,33 pC.	23,16	23,46 pC.
3 J	44,45 „	—	43,63 „

Indem ich hiermit meine Untersuchung über Physostigmin abschliefse, füge ich noch die Bemerkung bei, dafs Vée *) das Alkaloïd in Krystallen erhalten haben will und es Eserin **) nennt.

---

*) Recherches chimiques et physiologiques sur la fève du Calabar par Vée. Paris 1865.

Die Darstellung des Alkaloïds ist nach Vée folgender Art: „Den alkoholischen Extract reibt man mit einer kleinen Menge Weinsäure an, nimmt ihn in Wasser auf, übersättigt ihn mit doppelt-kohlensaurem Kali und behandelt die Lösung mit Aether, welcher das Alkaloïd aufnimmt und beim Verdunsten zurückläfst.

Das so erhaltene Eserin ist mit fremden Substanzen gemengt und krystallisirt gewöhnlich nicht auf's erste Mal, aber es genügt manchmal, um es zur Krystallisation zu bringen, den Rückstand wieder in Aether zu lösen und die Lösung langsam verdunsten zu lassen. Man kann auch das Alkaloïd in verdünnter Säure aufnehmen, die Lösung mit Bleiacetat fällen, filtriren, mit einem

Beitrag zur Kenntnifs des Pseudomorphins;

von *Demselben.*

Von Pelletier wurde aus dem Opium vor mehr als 30 Jahren eine Substanz abgeschieden, die sich zu Eisenchlorid zwar genau wie Sertürner's Morphium verhielt, jedoch auch solche Eigenschaften besafs, welche nicht leicht eine Verwechselung beider Substanzen möglich machten. Ich erinnere nur daran, dafs das Pseudomorphin, wie Pelletier fragliche Substanz bezeichnete, mit Schwefelsäure ein Salz lieferte, das sich in Wasser schwer löste! Da jedoch Pelletier nicht die Bedingungen anzugeben vermochte, unter welchen das Pseudomorphin sicher darzustellen sei, so konnte es in Anbetracht der äufserst geringen Menge genannten Alkaloïds, welche das Opium enthält, nicht fehlen, dafs man es nicht wieder erhielt und selbst Pelletier's Entdeckung in Zweifel zog (Anderson).

Ich habe nun gefunden, dafs man die Darstellung des Pseudomorphins am Besten mit der des Morphins nach dem bekannten Verfahren von Gregory verbindet. Vermischt man nämlich das gereinigte Gemisch von salzsaurem Morphin, Codeïn u. s. w. in alkoholischer Lösung mit einem kleinen

---

Ueberschufs von doppelt-kohlensaurem Kali vermischen, nochmals filtriren und wieder mit Aether behandeln. Man erhält dann krystallinische Krusten, welche die Wände des Gefäfses, in welchem die Verdunstung stattfand, auskleiden. Will man es in isolirten Krystallen haben, so hat man es in einer kleinen Menge verdünnter Säure zu lösen und die Lösung mit einer concentrirten Lösung von Kalibicarbonat zu vermischen. Es scheidet sich dann das Alkaloïd entweder sogleich oder nach einigen Augenblicken in glänzenden rhombischen Blättchen aus."

**) Von éséré, wie die Neger von Alt-Calabar die Bohne bezeichnen sollen.

Ueberschufs von Salmiakgeist, so bleibt das Pseudomorphin in Lösung, während nur das Morphin gefällt wird. Die vom Morphin getrennte Lösung übersättigt man schwach mit Salzsäure, destillirt den Alkohol ab und filtrirt die rückständige Lösung durch ein Kohlenfilter. Die jetzt völlig klare, meist aber noch gefärbte saure Lösung giebt bei ihrer Neutralisation mit verdünntem Ammoniak einen voluminösen, vorzugsweise aus Pseudomorphin bestehenden Niederschlag, den man sammelt, so gut als möglich mit Wasser auswascht und in Essigsäure löst. Die filtrirte Lösung vermischt man vorsichtig mit so viel verdünntem Ammoniak, dafs die Lösung nach der Fällung blaues Lackmuspapier eben schwach röthet. Bei dieser Operation fällt nur das Pseudomorphin nieder, das man an Salzsäure bindet und das gut krystallisirende Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Endlich wird das reine Salz in vielem heifsem Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt.

Das Pseudomorphin wird in vorstehender Weise als ein fein krystallinischer weifser Niederschlag erhalten, der bei seiner Vertheilung in irgend einer Flüssigkeit lebhaften Seideglanz entwickelt. Auch wenn man die Substanz abfiltrirt, so besitzt sie bei einem gewissen Grade der Trocknung noch Seideglanz, verliert aber denselben bei längerem Verweilen im Exsiccator und liefert dann matte weifse Stücke, die in Wasser vertheilt sogleich wieder Seideglanz annehmen. Wird das Alkaloïd aus kalter Salzlösung gefällt, so verstopft der dem Thonerdehydrat ähnliche Niederschlag bald die Poren des Filters, auf welches er gebracht worden ist, und trocknet endlich zu einer matten weifsen Masse ein, die bei weiterem Trocknen durchscheinend, hornartig wird.

Das Pseudomorphin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung, löst sich dagegen leicht in Kali-

oder Natronlauge, sowie etwas in Kalkmilch. Wässeriges Ammoniak löst es in nur geringer Menge, während weingeistiges Ammoniak Pseudomorphin, besonders frisch gefällt, sehr leicht löst.

Es reagirt, wie es scheint, nicht basisch, denn die geringste Menge Salzsäure wird von dem Alkaloïd nicht neutralisirt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pseudomorphin allmälig mit olivengrüner Farbe auf. Concentrirte Salpetersäure löst es, wie auch seine Salze, mit intensiv orangerother Farbe auf, die aber bald, wie bei Morphin, in Gelb übergeht. Mit Eisenchlorid endlich wird eine blaue Lösung erzielt.

Es ist wie auch seine Verbindungen mit Säuren geschmacklos.

Das Pseudomorphin scheint zwei Aeq. Krystallwasser zu enthalten, die es zum Theil beim Trocknen im Exsiccator, vollständig aber bei 120° C. verliert. Wird nämlich die getrocknete weifse, aber matte Substanz, wie erwähnt, in Wasser gebracht, so nimmt sie Seideglanz an und an feuchter Luft absorbirt sie in kurzer Zeit 6 bis 7 pC. Wasser. Zwei Aequivalente HO würden 5,6 pC. erfordern.

Bei 120° C. wird das Alkaloïd wasserfrei; höher erhitzt färbt es sich gelb und zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen. Wird es auf dem Platinblech erhitzt, so schlagen bald rufsende Flämmchen aus der Masse hervor und es bleibt ein Rückstand, der nur bei lange anhaltendem Glühen vollständig verbrannt werden kann. Diesem letzteren Verhalten glaube ich es auch zuschreiben zu müssen, dafs Pelletier bei der Analyse des Pseudomorphins zu Resultaten gelangte, die von den meinigen erheblich differiren.

Es gaben mir nämlich:

I. 0,2165 Grm. bei 120° getrockneter Substanz 0,539 CO_2 und 0,1245 HO.

0,311 Grm. Substanz mit Natronkalk 0,014592 N.

II. 0,2825 Grm. Substanz 0,7000 CO_2 und 0,1615 HO.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich nun die Formel $C_{34}H_{19}NO_8$, welche

	verlangt		Versuch I.	Versuch II.
C_{34}	204	67,77	67,89	67,57
H_{19}	19	6,31	6,39	6,35
N	14	4,65	4,69	—
O_8	64	21,27	—	—
	301	100,00.		

Das Pseudomorphin unterscheidet sich also in seiner Zusammensetzung von der des Morphins um O_2, welche ersteres mehr enthält. Man könnte vermuthen, das Pseudomorphin sei bei der Verarbeitung des Opiums entstanden, aber dagegen spricht der Umstand, dafs bei gleicher Behandlung manches Opium constant circa 0,02 pC., anderes nur Spuren des Alkaloïds liefert. Um übrigens sicher zu gehen, habe ich reines Morphin der gleichen Behandlung wie das Opium unterworfen, indefs kein Pseudomorphin erhalten. Wird jedoch Morphinchlorid mit salpetrigsaurem Kali zersetzt, so bildet sich nach Schützenberger *) ein Oxydationsproduct des Morphins, dessen Chlorid bitter schmecken soll, im Uebrigen in jeder Weise mit dem Pseudomorphin übereinkommt, so dafs ich nicht anstehe, beide Substanzen, das Pseudomorphin und Oxymorphin, für identisch anzusprechen.

Die Darstellung der Salze des Pseudomorphins bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar, da ein grofser Theil derselben aus dem salzsauren Salz durch Zersetzung mit einem löslichen Salz der Säure, von welcher man die Ver-

*) Chem. Centralblatt 1865, S. 1088.

bindung wünscht, als krystallinischer Niederschlag erhalten wird, ein anderer Theil aber solche Löslichkeitsverhältnisse besitzt, dafs durch Lösung der Base in der betreffenden Säure das Salz erhalten werden kann.

Salzsaures Pseudomorphin, $C_{34}H_{19}NO_8$, HCl + 2 HO, ist ein krystallinisches weifses Pulver, das sich bei der Concentration der wässerigen Lösung in losen Häufchen abscheidet, unlöslich in Alkohol und in verdünnter Schwefelsäure, schwerlöslich in Wasser. Bei 20° C. erfordert ein Theil des Salzes 70 Theile Wasser zur Lösung. Die Lösung reagirt stark sauer, ist jedoch geschmacklos.

0,267 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,114 AgCl.

I. 0,417 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 120° C. 0,0205 HO.

II. 0,364 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei gleicher Temperatur 0,018 HO.

$C_{34}H_{19}NO_8$, HCl		Versuch	
Cl	10,51 pC.	10,56 pC.	
$C_{34}H_{19}NO_8$, HCl + 2 HO		I.	II.
2 HO	5,06 pC.	4,91	4,93 pC.

Salzsaures Pseudomorphin-Platinchlorid, $C_{34}H_{19}NO_8$, HCl + $PtCl_2$. In der wässerigen Lösung des salzsauren Pseudomorphins erzeugt Platinsolution einen gelben amorphen Niederschlag, der sich in Salzsäure etwas löst.

0,2355 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,046 Pt.

Berechnet		Gefunden
Pt	19,45 pC.	19,53 pC.

Schwefelsaures Pseudomorphin, $2\,C_{34}H_{19}NO_8$, $S_2H_2O_8$ + 12 HO, wird am Besten durch Zersetzung von dem salzsauren Alkaloïd in heifser verdünnter wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge schwefelsauren Natrons erhalten. Ein Zusatz von etwas Schwefelsäure beschleunigt die Abscheidung des Salzes.

Das schwefelsaure Pseudomorphin bildet kleine weifse Blättchen, welche denen des Gypses sehr ähnlich sind und

vermuthlich bis jetzt dafür genommen wurden. Es ist in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich, löst sich schwer in verdünnter heifser Salzsäure, sowie etwas in kochendem Wasser. Kaltes Wasser löst nur geringe Mengen des Salzes auf. Beispielsweise sind bei 20° C. 422 Theile Wasser nöthig, um einen Theil des gewässerten Salzes zu lösen. Alkohol und Aether lösen das Salz nicht.

Die wässerige Lösung röthet deutlich blaues Lackmuspapier.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

I. 0,3105 Grm. Substanz gaben bei 120° getrocknet 0,041 HO, ferner 0,0895 Barytsulfat.

II. 0,386 Grm. Substanz bei 130° getrocknet gaben 0,051 HO, ferner 0,110 schwefelsauren Baryt.

		Versuch	
$2\,C_{34}H_{19}NO_8,\ S_2H_2O_8 + 12\,HO$		I.	II.
S_2O_6	9,90 pC.	9,92	9,78 pC
12 HO	13,36 pC	13,20	13,21 pC.

Oxalsaures Pseudomorphin, $2\,C_{34}H_{19}NO_8, C_4H_2O_8 + 12\,HO$, wird aus dem salzsauren Salz durch Zersetzung mit der äquivalenten Menge oxalsauren Ammoniaks als ein weifser, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag erhalten, der sich in heifsem Wasser nur schwer löst und bei 20° C. auf einen Theil Salz 1940 Theile Wasser zur Lösung erfordert. Auch diese Lösung reagirt deutlich sauer.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

I. 0,3685 Grm. Substanz gaben bei 120° C. 0,049 HO, sowie 0,0455 kohlensauren Kalk.

II. 0,5235 Grm. Substanz gaben bei 120° C. 0,072 HO ab.

		Versuch	
$2\,C_{34}H_{19}NO_8,\ C_4H_2O_8 + 12\,HO$		I.	II.
C_4O_6	9,00 pC.	8,88	—
12 HO	13,50 pC.	13,29	13,75.

Weinsaures Pseudomorphin, durch Auflösen der Base in Weinsäure erhalten, bildet kleine weifse, in Wasser sich schwer lösende Prismen.

Salpetersaures Pseudomorphin : kleine glänzende Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Chromsaures Pseudomorphin : gelber krystallinischer Niederschlag, der aus Prismen besteht; schwer löslich in Wasser.

Jodwasserstoffsaures Pseudomorphin : blafsgelbe Prismen, schwerlöslich in Wasser.

Salzsaures Pseudomorphin-Goldchlorid : ein gelber amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser; löst sich schwer in Salzsäure.

Salzsaures Pseudomorphin-Quecksilberchlorid. — Die heifse salzsaure Lösung des Pseudomorphins wird durch Sublimatlösung sogleich gefällt. Der Niederschlag besteht aus kleinen farblosen Prismen, die sich äufserst schwer in Salzsäure lösen.

Von der Untersuchung dieser letzteren Salze habe ich abgesehen, da die untersuchten Salze zur Feststellung des Aequivalentes der Basis vollkommen genügten.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

33) Ueber die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid;

nach Untersuchungen von *Robert Otto* und *Heinrich Ostrop*
mitgetheilt
von *Robert Otto.*

H. Gericke erwähnt in seiner 1856 veröffentlichten Untersuchung über Sulfobenzid *) — der letzten, welche

*) Diese Annalen C, 207; auch Limpricht's Lehrbuch der org. Chemie S. 796.

bekanntlich über diesen Körper ausgeführt wurde — unter anderen auch zwei Verbindungen, welche er durch Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid erhalten haben will: das *Sulfobenzidbichlorür* und das *Bichlorsulfobenzid*. Das Sulfobenzidbichlorür, $C_{12}H_{10}SO_2$, 4 Cl, entsteht, nach seinen Angaben, wenn man Sulfobenzid mit trockenem Chlor im zerstreuten Lichte bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, schneller wenn unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes operirt, oder wenn das Sulfobenzid bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt wird. Es ist ein gelbes Oel, schwerer als Wasser, in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich, welches von verdünnten Alkalien, von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure nicht verändert, von concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe wahrscheinlich in eine Nitroverbindung übergeführt wird. Bei raschem Erhitzen zerlegt es sich in Salzsäure und Bichlorsulfobenzid, $C_{12}H_8Cl_2SO_2$. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Digestion des Chlorürs mit weingeistigem Kali. Das Bichlorsulfobenzid besteht aus farblosen mikroscopischen Nadeln, die sich in Weingeist und Aether, nicht in verdünnten Säuren und Alkalien lösen, bei 152° schmelzen und schon bei weit niedrigerer Temperatur zu sublimiren anfangen. Bei der Destillation mit weingeistigem Kali entsteht wieder Sulfobenzid. — Dieses sind, kurz zusammengefafst, die Angaben, welche Gericke über die Entstehung und die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen gemacht hat. Von einer eingehenderen Untersuchung mufste, weil nur geringe Mengen Sulfobenzids zur Verfügung standen und weil die Ausbeute an Chlorproducten eine sehr spärliche und die Reindarstellung derselben mit grofsem Verluste verbunden war, Abstand genommen werden.

Theils um die Richtigkeit dieser spärlichen Angaben zu prüfen, theils aber auch, um durch das Studium der haupt-

sächlichsten Zersetzungsproducte über die Constitution jener Chlorproducte in's Klare zu kommen, schien uns eine Wiederholung der Gericke'schen Versuche nicht ohne Interesse zu sein. Namentlich beabsichtigten wir, das Verhalten des Bichlorsulfobenzids gegen Natrium näher zu untersuchen. Bekanntlich stellte Fittig *) durch Einwirkung von Natrium auf Monobrombenzol das *Diphenyl* dar :

$$2\,C_6H_5Br + 2\,Na = 2\,NaBr + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}.$$

Besäfse das oben erwähnte Bichlorsulfobenzid die durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}$$

angedeutete Constitution, so liefse sich vielleicht aus demselben in analoger Weise durch Einwirkung von Natrium ein *Sulfodiphenylen* nach folgender Gleichung erhalten :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Bichlorsulfobenzid}} + 2\,Na = 2\,NaCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4\\SO_2\\C_6H_4\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfodiphenylen.}}$$

Leider war es uns aber nicht möglich, die Richtigkeit dieser Ansicht experimentell zu prüfen, weil es überhaupt nicht gelang, die von Gericke beschriebenen Verbindungen aus dem Sulfobenzid darzustellen. Die von uns genau nach den Gericke'schen Angaben, wiederholt und unter Anwendung nicht unbeträchtlicher Mengen Materials angestellten Versuche führten zu wesentlich verschiedenen Resultaten. In Folgendem sollen dieselben ausführlich beschrieben werden.

I. *Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid bei höherer Temperatur und im zerstreuten Lichte.*

Weder trockenes noch feuchtes Chlor reagirt bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Lichte auf Sulfobenzid;

*) Diese Annalen CXXI, 361 und CXXIV, 275.

wird dieses aber bis nahe an seinen Schmelzpunkt (120 bis 130° C.) erhitzt, so wird das Chlor von demselben absorbirt. Einige Unzen Sulfobenzid *) wurden in einer Retorte, deren Temperatur durch ein Oelbad auf 120 bis 130° regulirt wurde, mit trockenem Chlorgase anhaltend behandelt. Hierbei destillirte im Chlorstrome nach und nach eine gelbe ölige Flüssigkeit über; die Operation wurde unterbrochen, als bis auf einen sehr geringen kohligen Rückstand die ganze Menge des Sulfobenzids als Oel in die Vorlage überdestillirt war. Das viel freies Chlor und Salzsäure enthaltende Destillat wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen. Aus dem unter 150° C. übergehenden Antheile wurde eine beträchtliche Menge eines bei 134 bis 136° C. siedenden Productes herausfractionirt, welches, wie die Eigenschaften und die Analyse bewiesen, aus *Monochlorbenzol* bestand. Das auf diese Weise erhaltene Chlorbenzol ist identisch mit dem direct aus Benzol dargestellten.

I. 0,1765 Grm. gaben 0,410 CO_2 und 0,080 H_2O.

II. 0,2265 Grm. gaben 0,2850 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	72	64,0	63,4	—
H_5	5	4,4	5,0	—
Cl	35,5	31,6	—	31,5
	112,5	100,0.		

Von 150° stieg das Thermometer rasch auf 230° C. Zwischen 230 und 250° ging wiederum eine grofse Menge über. Dieser Antheil besland, wie schon aus dem Geruche zu schliefsen war, aus *Sulfobenzolchlorür*. In der Retorte

*) Das Sulfobenzid war in bekannter Weise durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol (Siedepunkt 80 bis 82° C.) dargestellt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden.

blieb eine geringe Menge eines kohligen Rückstandes. Aus dem zwischen 230 und 250° Siedenden haben wir nicht versucht das Sulfobenzolchlorür durch Fractioniren rein darzustellen, weil bei jedesmaliger Destillation eine nicht unbedeutende Menge des Chlorürs unter Austritt von Salzsäure und Abscheidung von Kohle zersetzt wird; es wurde vielmehr das Rohproduct in bekannter Weise mit weingeistigem Kali zersetzt und das dabei entstehende organische Kaliumsalz analysirt. Die Eigenschaften, so wie die Zusammensetzung desselben identificirten dasselbe mit sulfobenzolsaurem Kalium; woraus sich sodann ergiebt, dafs der zwischen 230 und 250° übergegangene Antheil aus dem Chlorür der Sulfobenzolsäure bestanden haben mufste.

Das aus absolutem Alkohol krystallisirte Salz enthielt noch 6 bis 6,2 pC. Wasser, welche es bei 140° C. vollständig verlor. Zur Analyse diente das wasserfreie Salz.

I. 0,197 Grm. gaben 0,086 SKa_2O_4.

II. 0,2275 Grm. gaben 0,0995 SKa_2O_4.

III. 0,290 Grm. gaben 0,3885 CO_2 und 0,075 H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	36,7	—	—	36,5
H_5	5	2,6	—	—	2,9
Ka	39	19,9	19,6	19,6	—
S	32	16,3	—	—	—
O_3	48	24,5	—	—	—
	196	100,0.			

Nach diesen Resultaten besteht also das bei Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid bei 120 bis 130° C. und im zerstreuten Lichte erhaltene Destillat aus Monochlorbenzol und Sulfobenzolchlorür, und da andere Producte bei der Reaction nicht beobachtet wurden, so läfst sich der Procefs durch die Gleichung

$$(C_6H_5)_2SO_2 + 2\,Cl = C_6H_5Cl + C_6H_5ClSO_2$$

veranschaulichen. Die Zersetzung geht demnach in ganz analoger Weise vor sich, wie unter der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, wie der Eine von uns bereits früher in dieser Zeitschrift *) beschrieben hat :

$$(C_6H_5)_2SO_2 + PCl_5 = PCl_3 + C_6H_5Cl + C_6H_5ClSO_2.$$

Um die Richtigkeit der obigen Gleichung zu controliren, haben wir zum Ueberflufs mit dem rohen, nicht fractionirten, durch Stehenlassen über Schwefelsäure und Kalistücken von Wasser, Salzsäure und freiem Chlor befreiten Destillate eine Chlorbestimmung gemacht, welche 23,1 pC. ergab. Ein Gemisch von gleichen Moleculen Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür enthält aber 24,6 pC. Chlor. Bei dem Stehen über Schwefelsäure war wohl eine kleine Menge Chlorbenzol entwichen, so dafs ein an Sulfobenzolchlorür reicheres Gemisch zurückblieb, woraus das Deficit von 1,5 pC. Chlor sich erklären läfst. Es könnte schliefslich noch der Einwand gemacht werden, dafs das bei der Behandlung des Sulfobenzids mit Chlor resultirende Destillat kein Gemisch, sondern eine einzige chemische Verbindung sei, welche beim Destilliren in Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür zerfiele; allein gegen eine solche etwaige Annahme spricht der Umstand, dafs bei Einwirkung von weingeistigem Kali sulfobenzolsaures Kalium entsteht, während Chlorbenzol nicht angegriffen wird und aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Wasserzusatz leicht abgeschieden werden kann.

Eine Wiederholung des Versuches mit einer geringeren Quantität Sulfobenzid führte genau zu demselben Ergebnisse.

II. *Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid im directen Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur.*

In *directem* Sonnenlichte wirkt Chlor schon bei gewöhn-

*) R. Otto, über Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorsuperchlorid, Bd. CXXXV, S. 154.

licher Temperatur auf Sulfobenzid ein. Mehrere Unzen Sulfobenzids wurde in einer mit tubulirter Vorlage verbundenen Retorte bei hellem Sonnenscheine mit trockenem Chlor behandelt. Die Einwirkung zeigte sich sehr bald daran, dafs das Sulfobenzid zusammenbackte und schliefslich nach tagelangem Ueberleiten von Chlor zu einer gelblichen, dicklichen Flüssigkeit zerfloſs. Die Reaction fand unter bedeutender Temperaturerhöhung statt. Zugleich setzten sich an der inneren Wandung der Retorte, im Halse derselben und in der Vorlage reichliche Mengen wasserheller Krystalle ab, deren Menge bei fortgesetztem Behandeln mit Chlor sich vermehrte. Als das Chlor meistentheils unabsorbirt blieb, wurde die Operation unterbrochen und zunächst die Flüssigkeit (*A*) von den Krystallen (*B*) durch einen mit Asbest verschlossenen Trichter getrennt.

Das Flüssige, *A*, ist ein dickes gelbliches, viel freies Chlor und Salzsäure enthaltendes Oel, welches in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser löslich ist und in concentrirtem Zustande nicht unangenehm aromatisch und zugleich terpentinartig, in verdünntem hingegen eigenthümlich dumpfig, moderig riecht, welcher Geruch den Kleidern wochenlang intensiv anhaftet. Es wurde sowohl durch Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure, als auch durch Stehenlassen über Kalistückchen und Schwefelsäure zur Analyse vorbereitet.

In beiden Fällen schieden sich aus demselben noch von dem mit *B* bezeichneten Krystallen ab, welche abermals durch Filtration getrennt wurden.

I. 0,1975 Grm. gaben 0,2005 CO_2 und 0,034 H_2O.

II. 0,283 Grm. gaben 0,760 AgCl.

III. 0,1970 Grm. gaben 0,1995 CO_2 und 0,0365 H_2O.

IV. 0,2775 Grm. gaben 0,741 AgCl.

V. 0,1875 Grm. gaben 0,0615 $SBaO_4$.

VI. 0,2810 Grm. gaben 0,0922 $SBaO_4$,

woraus sich folgende Procentwerthe berechnen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	27,7	—	27,6	—	—	—
H	1,9	—	2,1	—	—	—
Cl	—	66,5	—	65,8	—	—
S	—	—	—	—	2,9	2,8.

Eine bestimmte Formel aus diesen Werthen herzuleiten, wäre unstatthaft, da das Product, welches bei fernerem Stehen im verschlossenen Gefäfse noch weitere Mengen von den Krystallen *B* absetzte, schon dieser Erscheinung gegenüber nicht als eine einzige chemische Verbindung angesehen werden konnte, und gegen eine solche Annahme auch das weiter unten zu beschreibende Verhalten gegen Kalihydrat und die dabei auftretenden Zersetzungsproducte sprechen. Aus dem gegenüber dem des Sulfobenzids so geringen Gehalte an Schwefel liefs sich aber ersehen, dafs dieser bei der Einwirkung des Chlors in irgend einer Form ausgetreten war; er mufste demnach in den entweichenden Gasen sich nachweisen lassen. Diese wurden defshalb, indem eine neue Menge Sulfobenzids mit Chlor behandelt wurde, durch eine Woulfe'sche, mit Wasser angefüllte Flasche geleitet; schon nach kurzem Einleiten von Chlor war in dem Wasser deutlich Schwefelsäure nachzuweisen. Als nach mehrtägiger Einwirkung die Schwefelsäurereaction nur noch schwach auftrat, wurde das auf oben angegebene Weise von den Krystallen, der Salzsäure und dem freien Chlor befreite Oel auf seinen Gehalt an Schwefel geprüft. Es enthielt noch 1,8 pC. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs auch dieser letzte Rest bei fortgesetzter Einwirkung ausgetrieben sein würde, da in dem Augenblicke, in welchem die Operation unterbrochen wurde, im vorgelegten Wasser noch deutlich Schwefelsäure nachzuweisen war. Der geringe Schwefel- und Sauerstoffgehalt des

Productes — es bleiben im letzten Falle für Sauerstoff beiläufig noch 1,5 pC. — rührt wahrscheinlich von einem kleinen Rückhalte desselben an unzersetztem Sulfobenzid her, welches sich, wie wir uns direct durch den Versuch überzeugten und wie auch schon Gericke in seiner Arbeit richtig hervorgehoben hat, mit Leichtigkeit in jenem auflöst. Wahrscheinlich tritt die Atomgruppe SO_2, mit Chlor verbunden, als Sulfurylchlorür, SO_2, Cl_2, aus, welches bei seinem Eintritt in Wasser sich mit diesem bekanntlich zu Salzsäure und Schwefelsäure zerlegt, woraus sich sodann der Gehalt des Wassers an Schwefelsäure erklären läfst. Eine Isolirung des Sulfurylchlorürs wurde nicht versucht.

Die Krystalle B wurden zu ihrer Reinigung mit kleinen Mengen Aether gewaschen, zwischen Papier gepreſst und schliefslich aus heifsem absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Zur Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1945 Grm. gaben 0,1540 CO_2 und 0,0280 H_2O.
II. 0,2765 Grm. gaben 0,2110 CO_2 und 0,0380 H_2O.
III. 0,2915 Grm. gaben 0,2275 CO_2 und 0,0470 H_2O.
IV. 0,2690 Grm. gaben 0,8380 AgCl.
V. 0,2585 Grm. gaben 0,7980 AgCl.

Aus diesen Analysen ergiebt sich die Formel $C_6H_5Cl_7$:

	Berechnung		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	22,1	21,7	20,8	21,2	—	—
H_5	5	1,5	1,6	1,5	1,7	—	—
Cl_7	248,5	76,4	—	—	—	76,8	77,0
	325,5	100,0					

Die Verbindung ist unlöslich im Wasser, fast unlöslich in kaltem und heifsem Aether, löslich in grofsen Mengen heifsen Alkohols. Aus diesem krystallisirt sie in kleinen weifsen harten glasglänzenden quadratischen Prismen erster

Ordnung mit dem Achsenverhältnifs a : a : ∞c oder kurz ∞P. Die Krystalle besitzen einen eigenthümlichen terpentinartigen Geruch, welcher namentlich beim Erhitzen ihrer Lösung stark hervortritt; sie schmelzen bei 255-257° C. (uncorr.), werden aber schon wenig über 230° taigig und sind, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimirbar. Die oben sub V angeführte Chlorbestimmung wurde mit sublimirten Krystallen ausgeführt. Weingeistiges Kali wirkt auf die Verbindung unter Bildung von Chlorkalium ein.

Versuchen wir nun, die Entstehung des ölförmigen Productes und dieser letzten Krystalle aus dem Sulfobenzid zu erklären. Nehmen wir an, dafs zunächst unter der Einwirkung des Chlors eine Spaltung des Sulfobenzids unter Bildung von Monochlorbenzol und Sulfobenzolchlorür Statt findet, wie wir sie oben unter dem Einflusse des Chlors auf bis zu seinem Schmelzpunkte erhitztes Sulfobenzid im zerstreuten Lichte kennen lernten, und denken wir uns, dafs auf das Monochlorbenzol weitere Mengen Cl molecularisch einwirken, so werden Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5Cl_3$, $C_6H_5Cl_5$ und $C_6H_5Cl_7$ entstehen müssen; den letzten haben wir in den soeben beschriebenen Krystallen vor uns. Dieselbe Reihe von Producten mufs auch das Sulfobenzolchlorür liefern, wenn an die Stelle des als SO_2, Cl_2 eliminirten Sulfuryls eine äquivalente Menge Cl tritt, und dann weitere Addition von Cl, immer natürlich molecularisch, statthat. Dafs Sulfobenzolchlorür im *Sonnenlichte* durch Chlor unter Abgabe seines SO_2 zersetzt wird, davon haben wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt. Ferner können wir uns wohl denken, dafs auf die in erwähnter Weise entstandenen Verbindungen eine andere Menge von Cl *substituirend* einwirkt, und so mufs dann in Folge dieser neben und nach einander verlaufenden Substitutions- und

Additionsprocesse eine Fülle von Verbindungen entstehen, welche wir in dem flüssigen Producte vor uns sehen. Dabei sehen wir natürlich von dem geringen Schwefel- und Sauerstoffgehalte desselben aus oben entwickelten Gründen ab.

Wir haben eine so detaillirte Schilderung unserer Versuche aus dem Grunde für nothwendig gehalten, weil sich die Ergebnisse derselben im vollkommenen Widerspruche mit Gericke's Arbeit befinden, wie schon oben angedeutet wurde. Es ist nicht gut möglich, selbst nicht mit Zuhülfenahme der Gericke'schen Dissertation *), in welcher die Versuche in extenso dargestellt sind, den Grund dieser abweichenden Resultate aufzufinden. Zur Würdigung des Werthes dieser Versuche soll hier angeführt werden, dafs, wie Gericke selbst angiebt, dieselben nur in sehr kleinem Mafsstabe angestellt wurden, dafs eine Angabe der bei der Analyse des Bichlorsulfobenzids erhaltenen Zahlen nicht vorliegt **), während für sämmtliche andere in der Arbeit beschriebene Verbindungen die analytischen Belege nicht vorenthalten sind, dafs das bei Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Sulfobenzid im zerstreuten Lichte sich bildende Gemisch gleicher Molecule Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür für eine einzige chemische Verbindung, für Sulfobenzidbichlorür, gehalten und analysirt wurde. Vollständig räthselhaft bleibt es dann aber noch immer, wie Gericke in diesem Gemische 40,3 pC. C, 3,1 pC. H und 37,2 pC. Cl finden konnte, denn ein Gemenge gleicher Molecule Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür enthält 49,8 pC. C, 3,5 pC. H, 24,5 pC. Cl und 11,1 pC. S. — Für das Bichlorsulfobenzid

*) Beiträge zur Kenntnifs des Sulfobenzids; Göttingen 1856, Dietrich'sche Univ.-Buchdruckerei.

**) Gericke sagt: Es (nämlich das Bichlorsulfobenzid) hat, *wie auch die Analyse ergab*, folgende procentische Zusammensetzung.

berechnet sich C = 50,2 pC., H = 2,8 pC., Cl = 24,7 pC., S = 11,2 pC., welche Zahlen, wie man sieht, so gut wie vollständig mit der procentischen Zusammensetzung des Gemisches gleicher Molecule von Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür übereinstimmen; denn die von Gericke für das Bichlorsulfobenzid aufgestellte Formel $C_{12}H_8Cl_2SO_2$ unterscheidet sich nur im Wasserstoff von jenem Gemenge ($C_6H_5Cl + C_6H_5ClSO_2 = C_{12}H_{10}Cl_2SO_2$). Sollte da vielleicht eine Verwechselung der Analysen stattgefunden haben?

Es wäre vielleicht der Mühe werth, die Darstellung von Chlorsubstituten aus dem Sulfobenzid nach der bekannten und vortrefflichen Methode von Hugo Müller bei Gegenwart kleiner Mengen Jod zu versuchen.

III. Verhalten des bei der Einwirkung von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und im Sonnenlichte entstehenden flüssigen Productes (A) gegen weingeistiges Kali.

Bei der Behandlung dieses Productes, von welchem uns eine nicht unbeträchtliche Menge zu Gebote stand, mit Kaliumhydrat haben wir einige neue Chlorsubstitute des Benzols erhalten, deren Darstellung und Eigenschaften in Folgendem beschrieben werden sollen. Kaliumhydrat in absolutem Alkohol gelöst wirkt äufserst heftig auf das flüssige Product ein; es wurde so lange hinzugefügt, bis die Masse schwach alkalisch reagirte. Bereits während der Operation schieden sich reichliche Mengen von Chlorkalium (N) ab, welche nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt und durch wiederholtes Abwaschen mit kaltem absolutem Weingeist möglichst von der anhängenden alkoholischen Flüssigkeit (F) befreit wurden. Diese Flüssigkeit wurde mit reichlichen Mengen Wasser versetzt, wodurch eine grofse Menge eines Oeles abgeschieden wurde, welches wir abhoben, wiederholt mit Wasser wuschen, mit Chlorcalcium entwässerten

und mit eingesenktem Thermometer fractionirten. Die wässerige Lösung (L) hinterliefs beim Verdampfen nur geringe Mengen von Chlorkalium und Spuren organischer Substanz (siehe unten).

Das mit Wasser abgeschiedene Product begann ungefähr bei 120° C. zu sieden; von 120° stieg das Thermometer ziemlich rasch bis auf 240°, indem ungefähr der dritte Theil des Ganzen überdestillirte; von 240° an ward das Thermometer constanter, stieg auf 250°; von 250 bis 260° ging die gröfseste Menge über. Das zwischen diesen Graden Erhaltene erstarrte sehr bald in der Vorlage zu einem Breie weifser Krystalle. In der Retorte blieb ein brauner, ebenfalls sehr bald krystallinisch werdender Rückstand (R).

Tetrachlorbenzol. Die weifse Krystallmasse wurde zur Entfernung von noch beigemengter Flüssigkeit zwischen Papier gepreſst und schliefslich aus absolutem Alkohol so oft umkrystallisirt, bis die anschiefsenden Krystalle durch ferneres Krystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht weiter änderten.

Zur Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2780 Grm. gaben 0,3330 CO_2 und 0,0800 H_2O.
II. 0,3120 „ „ 0,8400 AgCl.
III. 0,2145 „ „ 0,5690 AgCl,

woraus sich die Formel $C_6H_2Cl_4$ berechnet:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	33,3	32,7	—	—
H_2	2	0,9	1,2	—	—
Cl_4	142	65,8	—	66,5	65,6
	216	100,0			

Die Verbindung, ihrer Zusammensetzung nach als ein vierfach-gechlortes Benzol anzusehen, schmilzt bei 33° C. und krystallisirt aus gesättigter Lösung in kleinen weifsen Nadeln, aus verdünnter in schönen, mehrere Linien langen,

soliden, um einen Punkt gruppirten Prismen. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser löslich, und besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher dem der Blüthen von Rosa canina ähnelt.

Bekanntlich hat E. Jungfleisch neuerdings ein Tetrachlorbenzol, welches er durch Behandlung von Benzol mit Chlor bei Gegenwart von Jod erhalten hat, beschrieben, dessen Schmelzpunkt bei 139° C. liegt *). Dieses Product ist mit dem unsrigen also nicht identisch. Es lag aufser dem Bereiche dieser Arbeit, auf das Studium desselben näher einzugehen; auch hätte die uns dazu zu Gebote stehende Quantität nicht ausgereicht. — Das unter 250° Uebergegangene bestand ebenfalls aus Chlorsubstituten des Benzols, deren Reindarstellung wir aber bei der geringen Menge desselben nicht unternahmen. Für das unter 240° Uebergegangene fanden wir 51,8 pC. C, 4,1 pC. H und 44,1 pC. Cl, für das zwischen 240 und 250° Siedende 39,8 pC. C, 3,4 pC. H und 56,8 pC. Cl, welche Zahlen auf Gemische von Chlorsubstituten des Benzols hinweisen.

Pentachlorbenzol. Ein zweites Chlorsubstitut ist in dem oben erwähnten, mit N bezeichneten Chlorkaliumniederschlage enthalten und kann demselben mit Leichtigkeit durch heifsen absoluten Alkohol, welcher das Chlorkalium ungelöst läfst, entzogen werden. Beim Erkalten des Auszuges scheidet sich das Chlorproduct in Gestalt äufserst feiner, die ganze Flüssigkeit durchsetzender Nadeln ab, die durch einmaliges Umkrystallisiren leicht vollständig gereinigt werden können. Der Retortenrückstand, R, und das beim Verdampfen der wässerigen, von den früher erwähnten Substi-

*) Compt. rend. LXII, 635; im Ausz. Zeitschr. f. Chem., N. F., I, 672 und II, 221.

tuten befreiten Lösung Bleibende, F, liefert beim Ausziehen mit heifsem Alkohol ebenfalls noch kleine Mengen derselben Krystalle.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,1990 Grm. gaben 0,2035 CO_2 und 0,0195 H_2O.
II. 0,1840 „ „ 0,436 AgCl.
III. 0,2215 „ „ 0,6390 AgCl.
IV. 0,2370 „ „ 0,2390 CO_2 und 0,0125 H_2O.

Hieraus leitet sich die Formel C_6HCl_5 ab.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	28,7	28,1	—	—	27,6
H	1	0,4	1,0	—	—	0,5
Cl_5	177,5	70,9	—	71,3	71,3	—
	250,5	100,0				

Die Verbindung hatte demnach die Zusammensetzung eines Pentachlorbenzols. Sie bildet zolllange, sehr feine und zerbrechliche, farblose, geruchlose, seidenglänzende Nadeln, leicht löslich in heifsem, so gut wie unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, vollkommen unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt derselben war schlecht zu beobachten, da sie schon weit unter ihrem Schmelzpunkte sublimirten. Rasch erhitzt werden sie bei ungefähr 170° C. taigig und waren bei 215–220° vollständig geschmolzen.

Das von Jungfleisch in der oben citirten Abhandlung beschriebene Pentachlorbenzol schmilzt schon bei 69°; es ist also mit dem unsrigen nicht identisch. — Aus der Mutterlauge desselben erhielten wir bei weiterem Eindampfen noch eine reichliche Menge von Krystallen, welche in ihrem äufseren Habitus den eben beschriebenen vollständig gleich kamen, sich aber von diesen durch ihre leichtere Löslichkeit und ihren niedrigeren Schmelzpunkt unterschieden. Sie besafsen ebenfalls die Zusammensetzung eines Pentachlorbenzols.

0,2250 Grm. gaben 0,2295 CO_2 und 0,0205 H_2O, entsprechend 28,1 pC. C und 1,0 pC. H; C_6HCl_5 verlangt 28,7 pC. C und 0,4 pC. H.

Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 79 und 85° C.

Vielleicht ist diese Modification identisch mit der von Jungfleisch; eine weitere Reinigung unserer Krystalle durch Krystallisation war wegen der allzugeringen Menge, welche uns zu Gebote stand, nicht möglich. Ihr um 10–16° C. höher liegender Schmelzpunkt könnte von einer, durch die Analyse natürlich nicht nachweisbaren Verunreinigung mit dem isomeren, erst über 200° C. schmelzenden Chlorsubstitute herrühren.

Greifswald, im September 1866.

Ueber die Oxydation der Radicale der zweiatomigen Alkohole mittelst übermangansauren Kali's;

von *P. Truchot* *).

Das Aethylen und seine Homologe entfärben eine Lösung von übermangansaurem Kali und lassen, durch directe Oxydation, die Säuren aus der Reihe der fetten Säuren entstehen. Diese Synthese schien mir danach, wie sie glatt vor sich geht, und namentlich wegen der Reihe der sich bildenden Producte Interesse zu bieten. Ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} giebt alle die fetten Säuren, welche dem ihm correspondirenden Glied in der Reihe vorhergehen. Ich glaube diefs

*) Compt. rend. LXIII, 274.

wenigstens aus den folgenden, mit Aethylen, Propylen und Amylen angestellten Versuchen schliefsen zu können.

Aethylen. — In eine mit Aethylen gefüllte Flasche giefse ich eine Lösung von übermangansaurem Kali, welche 12 bis 14 Grm. dieses Salzes auf 1 Liter Gas enthält, und ich schüttele wiederholt, indem ich jedesmal die Flasche in kaltes Wasser tauche, um Erhitzung zu vermeiden. In der Flasche stellt sich ein leerer Raum her, und die Flüssigkeit entfärbt sich vollständig. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Mangansesquioxydes concentrire ich die, kaum alkalische Flüssigkeit, und destillire sie mit einem Ueberschusse von Weinsäure. Letztere verursacht zuerst ein schwaches Aufbrausen, beruhend auf einer Entwickelung von Kohlensäure, die um so weniger beträchtlich ist, je besser Erhitzung bei der Reaction vermieden wurde. Die überdestillirte Flüssigkeit ist sauer und zeigt alle Eigenschaften der Ameisensäure: Krystallisation des Bleisalzes, Reduction des salpetersauren Silbers und des Quecksilberchlorids.

Um mich zu vergewissern, ob nicht auch Essigsäure in der Flüssigkeit enthalten sei, neutralisirte ich dieselbe mit Natron, liefs sie mit salpetersaurem Silber sieden und filtrirte heifs; aus dem erkaltenden Filtrat krystallisirte kein essigsaures Silber aus. Das Aethylen giebt somit bei dieser Oxydation keine Essigsäure.

Propylen. — Das Propylen gab bei analoger Behandlung Ameisensäure und Essigsäure. Durch die eben beschriebene Behandlung erhielt ich nämlich, nach der Zerstörung der Ameisensäure, ein Silbersalz, dessen Analyse der Zusammensetzung des essigsauren Silbers entsprach. Auch hier wurde die Säure nicht gebildet, welche dem angewendeten Kohlenwasserstoff entspricht.

Amylen. — Das Amylen gab bei dem Schütteln mit der Lösung von übermangansaurem Kali Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die letztere Säure, die an dem Geruch erkennbar war, fand sich in dem Gemische nur in geringer Menge. Nachdem ich diese Säuren mittelst Weinsäure in der oben angegebenen Weise abgeschieden hatte, destillirte ich sie, wobei ich die ersten und die letzten Portionen besonders aufsammelte; die anderen gaben nach dem Neutralisiren mit Natron und Eindampfen Krystalle, welche dem essigsauren Natron glichen, aber nach einiger Zeit zerflossen. Ich liefs sie mit einer Lösung von salpetersaurem Silber kochen und erhielt nach dem Filtriren ein Silbersalz, dessen Analyse einem Gemenge von essigsaurem und propionsaurem Silber (mit etwa 25 pC. des letzteren) entsprach.

Ich habe für diese Oxydationen krystallisirtes übermangansaures Kali angewendet; nun liefert dieses Salz, indem es 1 Aeq. Kali abgiebt, gerade so viel Sauerstoff, als für die Bildung von 1 Aeq. fetter Säure nöthig ist, woraus sich die Neutralität der Flüssigkeit nach der Reaction erklärt. Würde man übermangansaures Salz, welches überschüssiges Kali enthält, anwenden, so würde das Resultat nicht mehr ganz dasselbe sein und die Oxydation weiter gehen. Man weifs *), dafs das übermangansaure Kali, wenn es auch auf freie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w. ohne Einwirkung ist, doch in alkalischer Lösung durch Ameisensäure z. B. entfärbt und der Kohlenstoff dieser Säure ganz zu Kohlensäure umgewandelt wird.

*) Péan de Saint-Gilles, Compt. rend. XLVI, 811.

Zur Kenntnifs der Titansäure;

von *J. Tüttschew.*

Im Jahre 1859 machte Weber*) die Beobachtung, dafs Fünffach-Chlorphosphor auf das Anhydrid der Titansäure, so wie auf einige titanhaltige Mineralien einwirkt. Das Nähere dieser Reaction blieb aber unerforscht.

Indem ich die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Titanverbindungen einer eingehenderen Untersuchung unterwarf, kam ich zu einigen Resultaten, welche von Weber entweder unberücksichtigt blieben, oder unvollständig mitgetheilt wurden. So erhielt ich bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Anhydrid der Titansäure keine Flüssigkeit, wie es Weber mittheilt, sondern einen festen citronengelben Körper, und ich habe allen Grund zu vermuthen, dafs die bei den Weber'schen Versuchen erhaltene Flüssigkeit nichts anderes gewesen ist, als eine Lösung des von mir erhaltenen festen Körpers in Phosphoroxychlorür.

Mischt man in einer Retorte das amorphe Titansäureanhydrid mit Fünffach-Chlorphosphor, und zwar im Verhältnisse von 1 Aeq. des ersteren zu 1 oder 2 Aeq. des letzteren, so bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction. Sobald man aber das Gemenge zu erwärmen anfängt, so bildet sich Phosphoroxychlorür, während zugleich ein fester Körper den Hals und die kälteren Stellen der Retorte als gelbes Sublimat dicht belegt. Am Boden der Retorte bleibt dabei immer eine gewisse Menge unzersetzten Titansäureanhydrids.

Wird der Versuch so angestellt, dafs 15 Grm. (1 Aeq.) des Anhydrids innig mit 115 Grm. (nahezu 3 Aeq.) Fünffach-

*) Berliner Acad. Berichte 1859.

Chlorphosphor gemengt werden, so bleibt in der Retorte nach dem Erwärmen und nach beendigter Reaction keine Spur des Titansäureanhydrids übrig und die ganze Masse verwandelt sich in ein Gemisch von Phosphoroxychlorür mit einem festen gelben Körper. Bei längerem Erwärmen verflüchtigt sich das Phosphoroxychlorür nebst einem kleinen Theile des Körpers, den es auflöst, und sammelt sich in dem kalt gehaltenen Recipienten als gelbgefärbte Flüssigkeit. Auf den Wandungen der Retorte bleibt nun der gelbe Körper allein. Man zerschlägt die Retorte und sammelt das gelbe Sublimat möglichst schnell in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln, welche sorgfältig getrocknet und etwas erwärmt worden sind.

Das auf diese Weise erhaltene und gesammelte Sublimat erscheint als citronengelbe Masse, bestehend aus undeutlich krystallinischen Flocken. — Durch Wasser, sogar Feuchtigkeit erleiden diese Flocken eine Zersetzung. — Phosphoroxychlorür löst dieselben in geringer Menge auf und färbt sich dabei rein gelb. Durch Destillation kann das Phosphoroxychlorür von dem in demselben aufgelösten Körper nur schwierig getrennt werden. Auf Zusatz von Wasser wird aus dieser Lösung Titansäure abgeschieden. — Bei einiger Aufmerksamkeit und Uebung kann übrigens, nach der angegebenen Methode, der gelbe Körper genügend rein erhalten werden, um denselben einer Analyse zu unterwerfen.

Die Analyse wurde folgendermafsen ausgeführt. Eine abgewogene Menge des Körpers, in einem Röhrchen eingeschlossen, wurde in einer mit Wasser gefüllten und mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Literflasche zersetzt. Durch Ammoniak wurde nun die Titansäure niedergeschlagen und nach Entfernung derselben aus der mit etwas Salpetersäure versetzten Lösung das Chlor mittelst salpetersauren Silberoxyds gefällt. Die zurückgebliebene Flüssigkeit diente

zur Bestimmung der Phosphorsäure in Form von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Diese Methode der Analyse befolgend erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,808 Grm. Substanz ergaben 0,169 Titansäureanhydrid, 2,598 Chlorsilber und 0,222 phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

II. 1,246 Grm. Substanz lieferten 0,2479 Titansäureanhydrid, 4,030 Chlorsilber und 0,353 phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

III. 1,551 Grm. Substanz gaben 0,302 Titansäureanhydrid und 0,4325 phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

IV. 0,711 Grm. Substanz gaben 2,307 Chlorsilber.

V. 0,701 Grm. Substanz gaben 2,250 Chlorsilber.

Der gelbe Körper enthält demnach in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Titan	12,57	11,92	11,76	—	—
Phosphor	7,68	7,91	7,80	—	—
Chlor	79,49	79,94	—	80,22	79,35
	99,74	99,77.			

Diese Zahlen entsprechen der Formel $TiPCl_9$ *), welche fordert :

Titan	12,48
Phosphor	7,74
Chlor	79,77
	99,99.

Die Verbindung deutet hin auf die Vieratomigkeit des Titans und liefert einen neuen Beweis über die chemische Aehnlichkeit desselben mit Zinn. Es ist bekannt, dafs Casselmann **) schon früher eine Verbindung $SnPCl_9$ erhalten hat, welche der eben besprochenen vollkommen entspricht. Es ist gewifs nicht leicht, diese Titanverbindung auf synthetischem Wege durch Wechselwirkung des Chlortitans und Fünffach-Chlorphosphors rein zu erhalten, und zwar aus dem

*) H = 1; Ti = 50; O = 16.

**) Diese Annalen LXXXIII, 257.

Grunde, weil dieselbe vom Ueberschusse sowohl des einen als auch des anderen Körpers nur schwierig zu trennen ist. Dennoch bleibt es sehr wahrscheinlich, dafs unser Körper auch unmittelbar durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Chlortitan entstehen kann.

Die Verbindung $TiPCl_9$ kann *Titan-Chlorphosphor* genannt werden; dem entsprechend wäre also für die ähnliche Casselmann'sche Zinnverbindung $SnPCl_9$ der Name *Zinn-Chlorphosphor* gewifs am Passendsten.

Wie oben bemerkt, erleidet das Titan-Chlorphosphor durch Einwirkung des Wassers eine Zersetzung. Diese Zersetzung tritt aber auch ein bei Behandlung der Verbindung mit Alkohol. Wasserfreier Aether ist dasjenige Lösungsmittel, in welchem der Körper sich auflöst, ohne dafs man dabei etwaige Bildung von Phosphoroxychlorür oder Salzsäure wahrzunehmen im Stande ist. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine gummiähnliche Masse zurück.

Bringt man einen Tiegel mit Titan-Chlorphosphor, unter welchem eine mit Wasser gefüllte und — wegen der Absorption des Phosphoroxychlorürs und der Salzsäure — mit Aetzkalk umgebene Schaale angebracht ist, unter eine Glasglocke, so verwandelt es sich nach einigen Tagen in Titansäure, in welcher die sorgfältigste Prüfung keine Spur Phosphorsäure nachzuweisen vermag. Mit der fortschreitenden Einwirkung der Feuchtigkeit verliert die Titansäure zugleich immer mehr und mehr von ihrem Chlorgehalte, so dafs nach Verlauf einer gewissen Zeit man in derselben nur noch geringe Spuren von Chlor nachzuweisen im Stande ist.

Die auf diese Weise erhaltene Titansäure wurde nun über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand, darauf — wegen der Bestimmung des Wassergehalts derselben — eine Zeit lang bei 110 bis 120° C.

erhitzt und endlich geglüht. Der Gewichtsverlust beim Erhitzen und Glühen war dabei folgender :

I. 0,9345 Grm. Säure erlitten bei 110 bis 120° C. einen Gewichtsverlust von 0,1505; nach dem Glühen betrug der sämmtliche Gewichtsverlust 0,288 Grm.

II. 1,068 Grm. : Verlust bei 110 bis 120° C. = 0,1645 Grm.
Gesammtverlust nach dem Glühen = 0,317 Grm.

III. 0,637 Grm. : Verlust bei 110 bis 120° C. = 0,097 Grm.
Gesammtverlust nach dem Glühen = 0,184 Grm.

Daraus ergiebt sich der procentische Wassergehalt :

	I.	II.	III.
Bei 110 bis 120° C. entweichen	16,10	15,41	15,30
Sämmtlicher Wassergehalt	30,82	29,68	30,61.

Das *normale* Hydrat der Titansäure $\left.\begin{matrix}Ti\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ erleidet beim Uebergange in das Anhydrid einen Gewichtsverlust von 30,51 pC.; bei Abscheidung Eines Aequivalents Wasser aber und beim Uebergange in $\left.\begin{matrix}Ti\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ ist der Gewichtsverlust desselben Hydrats gleich 15,25 pC. Nach diesem ist man zur Vermuthung berechtigt, dafs bei der so eben besprochenen Zersetzung von Titan-Chlorphosphor das *normale* Hydrat gebildet wird, welches bei 110 bis 120° C. in das *erste* Anhydrid übergeht.

Was das Aeufsere und die Eigenschaften dieses *normalen* Hydrates der Titansäure anbelangt, sind dieselben mit denen desjenigen Hydrates, welches durch längeres Kochen der schwefelsauren Lösung der Titansäure erhalten wird, sehr ähnlich. Indessen existirt zwischen den beiden Hydraten dennoch ein wichtiger Unterschied, welcher aus folgenden Thatsachen leicht zu ersehen ist.

Das durch Kochen der schwefelsauren Lösung der Titansäure erhaltene Hydrat, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet und dann geglüht, verliert ebenfalls 30 pC. Wasser, wie es folgende Analysen zeigen :

I. 1,009 Grm. verloren beim Glühen 0,303 Grm., welche entsprechen 30,09 pC. Wasser.

II. 0,891 Grm. ergaben nach dem Glühen einen Verlust von 0,267 Grm. oder 29,96 pC. Wasser.

III. 0,872 Grm. verloren beim Glühen 0,265 Grm. oder 30,38 pC. Wasser.

IV. 1,163 Grm. zeigten nach dem Glühen einen Verlust von 0,353 Grm. oder 30,35 pC. Wasser.

Darauf wurde dasselbe Hydrat bei 120° C. getrocknet und in demselben durch Glühen das noch übrig gebliebene Wasserquantum bestimmt. Man erhielt folgende Zahlen :

I. 0,781 Grm. : Gewichtsverlust nach dem Glühen = 0,173 Grm. oder 22,15 pC. Wasser.

II. 1,046 Grm. verloren beim Glühen 0,235 Grm. oder 22,46 pC. Wasser.

III. 0,917 Grm. zeigten nach dem Glühen einen Verlust von 0,206 Grm., entsprechend 22,36 pC. Wasser.

Dieses neue, durch Erwärmen bei 120° C. erhaltene Hydrat der Titansäure kann durch die Formel $\left.\begin{matrix}Ti_3\\H_8\end{matrix}\right\}O_{10}$ ausgedrückt werden. Der berechnete theoretische Wassergehalt desselben beträgt 22,64 pC.

Wenn man das durch Kochen der schwefelsauren Titansäurelösung erhaltene Hydrat statt der Temperatur von 120° einer Temperatur von 140° C. unterwirft, so erhält man noch ein Hydrat. Der Wassergehalt desselben wurde durch Glühen bestimmt. Hier folgen die Zahlen dieser Bestimmung :

0,563 Grm. verloren beim Glühen 0,073 Grm. oder 12,98 pC. Wasser.

Dieses Resultat steht in vollem Einklange mit demjenigen von Demoly*), und kann für dieses letztere Hydrat die von Demoly gegebene Formel $\left.\begin{matrix}Ti_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$**) angenommen werden. Die Formel fordert einen Wassergehalt von 12,77 pC.

*) Laurent et Gerhardt, Compt. rend. des travaux de Chimie. Cinquième année, p. 333 (diese Ann. LXXII, 259).

**) Demoly schreibt die Formel : $Ti^3O^6 + 2H^2O$.

Alle genannten Hydrate der Titansäure sind weifs und nach ihrem Aeufseren nicht von einander zu unterscheiden.

Wie bekannt, existirt aber noch ein Titansäurehydrat, welches erhalten wird durch Fällung ihrer Lösungen mit caustischem oder kohlensaurem Ammoniak. Dieses Hydrat ist mit dem *normalen* Hydrate nicht identisch. In luftleerem Raume getrocknet und darauf zur Bestimmung des Wassergehaltes geglüht, ergab es folgende Zahlen :

I. 1,206 Grm. verloren beim Glühen 0,304 Grm., entsprechend 25,20 pC. Wasser.

II. 1,1765 Grm. ergaben einen Glühverlust von 0,2925 Grm. oder 24,85 pC. Wassergehalt.

III. 0,912 Grm. zeigten einen Glühverlust von 0,232 Grm., entsprechend 25,94 pC. Wasser.

Für dieses Hydrat scheint mir die Formel $\left.\begin{matrix}Ti_3\\H_6\end{matrix}\right\}O_9$ am Passendsten zu sein; dieselbe fordert einen Wassergehalt von 24,77 pC.

Meine Versuche führten mich zu einer viel einfacheren Formel als die von Demoly (a. a. O. p. 331). Bekanntlich giebt Demoly diesem Hydrate die Formel : $Ti_3O_6 + 5\,H_2O$, oder $\left.\begin{matrix}Ti_3\\H_{10}\end{matrix}\right\}O_{11}$, welcher ein Wassergehalt von 25,42 pC. entspricht.

Trocknet man dieses Hydrat bei 140° C., so hält es nicht 7,2 pC. Wasser zurück, wie Demoly versichert, sondern nahezu 9,40 pC., wie aus folgenden Versuchen ersichtlich wird :

I. 0,716 Grm. ergaben einen Glühverlust von 0,0675 Grm., entsprechend 9,42 pC. Wasser.

II. 0,743 Grm. verloren beim Glühen 0,0695 Grm. oder 9,35 pC. Wasser.

Daraus läfst sich für dieses letztere Hydrat die Formel $\left.\begin{matrix}Ti_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_5$ ableiten, welche einen Wassergehalt von 9,89 pC.

voraussetzt und mit den Versuchen von Rose*) im Einklange steht.

Sämmtliche mitgetheilte Thatsachen deuten hin auf die Existenz solcher Hydrate der Titansäure, deren Bildung durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden kann :

$$n\left(\begin{matrix}Ti\\H_4\end{matrix}\right|O_4) - mH_2O = \begin{matrix}Ti_n\\H_{4n-2m}\end{matrix}|O_{4n-m}.$$

Dieselben Thatsachen dienen zugleich als Beweise derjenigen Analogie, welche zwischen den Hydraten der Kieselsäure und denjenigen der Titansäure existirt. Mehr als wahrscheinlich ist auch sowohl für die letzteren als auch für die ersteren die Vermuthung von Wurtz**) : dafs die Atome des Titans vermittelst der Sauerstoffatome in Verbindung stehen, und dafs die Anzahl der Titanäquivalente einen Einflufs hat auf den Wasserstoffgehalt in demjenigen Hydrate, in welchem der Titangehalt am Reichsten auftritt.

Kiew, $\frac{\text{den 26. August}}{\text{den 7. September}}$ 1866.

Ueber die specifische Wärme des Graphits ; von *V. Regnault* ***).

Regnault hat bekanntlich, wie er 1841 veröffentlichte†), für den Kohlenstoff in den verschiedenen Zuständen desselben die specifische Wärme sehr verschieden grofs gefunden, nämlich für

*) Diese Annalen LIII, 268.

**) Philosophie chimique, p. 182.

***) Im Auszug aus Ann. chim. phys. [4] VII, 450.

†) Ann. chim. phys. [3] I, 202.

mit Säuren ausgezogene, stark geglühte Thierkohle	0,2609
„ „ „ „ „ Holzkohle	0,2415
Coaks (4,5 pC. Asche enthaltend) von engl. Cannel-Kohle .	0,2031
„ (2,5 „ „ „) v. Steinkohle v. Rive de Giers	0,2009
„ (3,0 „ „ „) v. Anthracit aus Wales . .	0,2017
„ (5,8 „ „ „) „ „ „ Philadelphia	0,2010
dichte, s. g. Gaskohle	0,2036
natürlichen Graphit	0,2019
Hochofen-Graphit	0,1970
Diamant	0,1469.

Seitdem hat Regnault die specifische Wärme verschiedener Arten natürlichen und künstlichen Graphits untersucht und die Resultate jetzt mitgetheilt.

Graphit aus Canada Nr. I. Locker, fettig anzufühlen, stark abfärbend. Er ergab in drei Versuchen die specifische Wärme 0,19885; 0,19765; 0,19949, im Mittel 0,19866. Er ergab bei der Analyse 86,8 pC. C, 0,5 H, 12,6 Asche (Summe 99,9); die Asche war ein schwach eisenhaltiger Thon. Die spec. Wärme von schwer-schmelzbarem, stark gebranntem Thon fand Regnault = 0,1940, von der des Graphits nur unerheblich verschieden; auch Beimengung von Eisenoxyd oder Eisenoxydoxydul oder Quarzsand würde auf die specifische Wärme des Graphits keinen erheblichen Einfluſs äufsern, und von einer Correction der für den Graphit gefundenen Zahl für den Aschengehalt desselben kann also abgesehen werden.

Graphit aus Canada Nr. II. Glänzend; stark schieferig; daraus geschnittene Platten brechen leicht. Er ergab nach vorgängigem Erhitzen bis zum Rothglühen die specifische Wärme 0,20135 und 0,20262, im Mittel 0,20198. Die Analyse liefs in ihm 76,35 pC. C, 0,70 H, 23,40 Asche (Summe 100,45) finden; die Asche war gleichfalls ein eisenhaltiger Thon.

Graphit aus Canada Nr. III. Aus breiten, glänzenden, fettig anzufühlenden Blättern bestehend; leicht mit dem Messer zu schneiden. Ausgesucht reine Stücke ergaben die specif. Wärme 0,19135 und 0,19091, im Mittel 0,19113. In ihm wurden gefunden 98,56 pC. C, 1,34 H und 0,20 Asche (Summe 100,10); die geringe Menge Asche bestand fast nur aus Eisenoxyd.

Graphit aus Sibirien. Feinkörnig, glänzend, anscheinend sehr rein. Nach vorgängigem Erhitzen bis zum Rothglühen ergab er die specif. Wärme 0,20043 und 0,19715, im Mittel 0,19879. Gefunden wurden in ihm 89,51 pC. C, 0,60 H, 10,40 Asche (Summe 100,51); die Asche besteht etwa zu $^2/_3$ aus Thon und zu $^1/_3$ aus Eisenoxydoxydul.

Die für die specif. Wärme dieser verschiedenen Proben von natürlichem Graphit gefundenen Zahlen stimmen nahe überein mit der früher von Regnault für einen Graphit von unbekanntem Fundort erhaltenen (0,2019).

Künstlich, durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in hoher Temperatur dargestellter Graphit. Sehr dichte s. g. Gaskohle, aus dem durch starkes Erhitzen schwerer Theeröle erzeugten Gas ausgeschieden. Nach vorgängigem Erhitzen bis zum Weifsglühen ergab diese Kohle die specif. Wärme 0,1974; 0,1961; 0,1970, im Mittel 0,1968. Die Resultate der Analyse waren 96,97 pC. C, 0,76 H, 0,40 Asche (Eisenoxyd) u. 1,87 Stickstoff und Verlust.

Zur vollständigeren Befreiung des Graphits von Wasserstoff und Asche wurde er in erbsengrofsen Stücken in einem Porcellanrohr 4 bis 5 Stunden lang in einem starken Strom von trockenem Chlorgas sehr stark erhitzt, nachher erst mit angesäuertem und dann mit reinem Wasser ausgewaschen, zuletzt zum Rothglühen erhitzt. — So *gereinigter Graphit aus Canada* Nr. III ergab bei der Analyse keinen Wasserstoff, 99,48 pC. C und 0,68 Asche, und die specif. Wärme

0,19530 und 0,20007, im Mittel 0,1977. — Die so *gereinigte Gaskohle*, welche oben besprochen wurde, ergab 0,39 pC. H, 99,12 C und 0,80 eisenhaltigen feuerbeständigen Rückstand, und die specif. Wärme 0,19967 und 0,20041, im Mittel 0,2000. — Die Behandlung mit Chlor, welche den Wasserstoffgehalt des Graphits fast vollständig wegnahm, liefs also die als specif. Wärme desselben sich ergebende Zahl nur sehr wenig sich ändern *).

---

*) Die specif. Wärme des Graphits hat sich bei Regnault's Bestimmungen durchweg gröfser ergeben, als ich sie für Graphit von verschiedener Herkunft (Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. III, 67 ff.) gefunden habe; und auch die von mir erhaltenen Zahlen betrachte ich noch als Fehlerquellen, die sie zu grofs ausfallen lassen, ausgesetzt (vgl. Daselbst, S. 71). Die specif. Wärme des Diamants hatte Regnault beträchtlich kleiner, = 0,1469, gefunden; die letztere specifische Wärme ergab sich mir als dem Kohlenstoff in seinen starren Verbindungen zukommend (vgl. Daselbst, S. 326 f.). Die Frage, ob und wieviel die specifische Wärme des Kohlenstoffs als Graphit und die des Kohlenstoffs als Diamant verschieden sei, erscheint mir durch die neueren Versuche über die spec. Wärme des Graphits von Regnault nicht als entschieden. Bei allen diesen Versuchen wurde der Graphit auf nahezu 100° erhitzt in das Wasser des Calorimeters eingetaucht; die durch Regnault gefundenen Zahlen enthalten jedenfalls aufser der specif. Wärme des Graphits auch, sofern derselbe eine poröse Substanz ist, die bei dem Benetzen der porösen Substanz durch das Wasser frei gewordene Wärme. Und die letztere war hier unzweifelhaft beträchtlicher, als sie sich etwa beim Eintauchen von *nicht* erhitztem Graphit in Wasser ergäbe. Vgl. a. a. O., S. 39 f. u. 71. *Kp.*

Ueber die Darstellung der Chlorverbindungen des Cyans;

von *A. Gautier* *).

Gasförmiges Chlorcyan. — Die von Sérullas angegebene Darstellungsweise, aus Chlor und feuchtem Cyanquecksilber, ist wenig practisch. Um 1 Liter Chlor zu entfärben, mufs man ungefähr 7,5 Grm. gepulvertes Cyanquecksilber anwenden. Ich habe bemerkt, dafs sich bei dieser Darstellung immer flüssiges und festes, in langen Nadeln krystallisirendes Chlorcyan bilden; bei der starken Spannkraft des Dampfes des flüssigen Chlorcyans könnte man denken, dafs das s. g. gasförmige Chlorcyan Nichts Anderes als der Dampf des gleichzeitig gebildeten flüssigen Chlorcyans sei. Bekanntlich hat Salet gezeigt, dafs die Dampfdichte des letzteren der Formel CNCl entspricht, was eine weitere Unterstützung dieser Hypothese abgiebt, welche noch weiter zu prüfen ich mir vorgenommen habe.

Flüssiges Chlorcyan. — Ich habe es nach Wurtz' Verfahren dargestellt, indem ich unter den folgenden Bedingungen operirte. In eine tubulirte Retorte, welche man mittelst einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abkühlt und deren Hals man nach oben geneigt stehen läfst, bringt man 1 Theil wasserfreie Cyanwasserstoffsäure und 5 Theile Wasser; an den Hals fügt man eine Liebig'sche Kühlröhre an und läfst einen raschen Chlorstrom durchstreichen. Eine geringere Concentration der Flüssigkeit verhindert die leichte Bildung und Ausscheidung von CyCl; eine stärkere Con-

*) Bulletin de la société chimique de Paris V, 408.

centration ist sehr ungünstig, denn die Einwirkung des Chlors geht dann vor sich gemäfs der Gleichung :

$$\ddot{C}NH + 2\,H_2\ddot{O} + Cl_2 = \ddot{C}\ddot{O}_2 + NH_4Cl + HCl.$$

Aber bei den Arbeiten mit den angegebenen Verhältnissen ist man des Gelingens sicher; das Chlor verschwindet ohne Gasentwickelung und man sieht farblose Tröpfchen sich bilden, welche sich unten in der Retorte vereinigen. Man unterbricht das Zutreten des Chlors, wenn die Flüssigkeit sich grün färbt. Unter diesen Bedingungen vermeidet man die Bildung der intermediären Verbindung 2 CyCl, CyH, und man hat den Vortheil, die ganze Menge der Cyanwasserstoffsäure in Chlorcyan umzuwandeln, das sich unten in der Retorte zu einer ölartig aussehenden Schichte ansammelt.

Um es zu reinigen und ohne Gefahr zu rectificiren, schliefst man den Tubulus der Retorte und den Hals derselben mittelst eines Caoutchoucrohrs und eines Mohr'schen Quetschhahns. Man dreht die Retorte so, dafs die Flüssigkeiten in den Hals fliefsen, dessen Ende man in den Tubulus einer zweiten erkalteten Retorte steckt. Man öffnet den Quetschhahn und läfst die untere Flüssigkeit ausfliefsen. Man hat dann nur noch etwas abgekühltes Quecksilberoxyd, welches man in einem Trichter enthalten sein läfst, in kleinen Portionen zuzusetzen und zu destilliren, wobei man den Dampf durch ein Chlorcalciumrohr streichen und ihn in einem gut erkalteten Kolben sich verdichten läfst.

Festes Chlorcyan. — Ich habe darauf verzichtet, diese Verbindung nach irgend einem Verfahren zu bereiten, nach welchem man zuerst flüssiges Chlorcyan darstellen mufs, da der letztere Körper immer nur mit grofser Vorsicht zu handhaben ist. Mein Verfahren ist das

folgende; nach ihm läfst sich auch das Bromcyan erhalten.

In eine Auflösung von 1 Theil Cyanwasserstoffsäure in etwa 4 Theilen wasserfreiem Aether leitet man, unter Erkaltung der Mischung, einen langsamen Chlorstrom; bald sieht man an der Wandung des Glases zähe Tropfen sich bilden, welche nach kurzer Zeit zu festem Chlorcyan erstarren, selbst wenn die Flüssigkeit kein überschüssiges Chlor enthält. Nach 24stündigem Stehenlassen hat man oft eine prächtige Anhäufung gut ausgebildeter Krystalle, welche wachsartige Consistenz besitzen, sich äufserst leicht spalten lassen, verschiedene Zwillingsverwachsungen zeigen und dem klinorhombischen System anzugehören scheinen.

Wenn die Lösung der Cyanwasserstoffsäure zu concentrirt ist, die Flüssigkeit sich erhitzt und gelb färbt, und der Chlorstrom zu rasch ist, so erhält man nur, durch Abscheidung derselben vom Aether, eine zerfliefsliche taigige Masse, welche an der Luft viel Chlorwasserstoffsäure entwickelt.

Ich habe für den Schmelzpunkt des Chlorcyans 145° und für den Erstarrungspunkt 130° gefunden.

Diese Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber die Nitroprussid-Verbindungen;

von *E. A. Hadow* *).

Die Nitroprussid-Verbindungen sind offenbar nach dem Typus der Ferridcyan-Verbindungen gebildet:

$$Fe_2Cy_6M_3 - MCy + NO_x = Fe_2Cy_5NO_xM_3,$$

aber ungewifs bleibt, welches Oxyd des Stickstoffs an die Stelle von MCy tritt. Ein Blick auf Playfair's sorgfältige Elementaranalysen zeigt, dafs eine Wiederholung derselben eine Entscheidung nicht verspricht. Eine solche würde gegeben werden durch die wirkliche Bildung einer Nitroprussid- aus einer Ferridcyan-Verbindung, indem man MeCy durch ein Oxyd des Stickstoffs ersetzt. Stickoxydul, was hier wohl nicht in Frage kommt, blieb bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen aufser Betracht; aber da Gerhardt und mit ihm die meisten Chemiker annehmen, dafs Stickoxyd NO_2 eintrete, wurde zur Prüfung dieser Ansicht ein Apparat vorgerichtet, in welchem, nach vorgängiger Austreibung der atmosphärischen Luft mittelst Kohlensäure, reines Stickoxydgas in eine heifse, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ferridcyankalium (weil HCy wohl leichter ersetzt wird, als KCy) während einer Stunde eingeleitet wurde. Die Lösung wurde allmälig blau und trübe, enthielt aber nicht eine Spur einer Nitroprussid-Verbindung. Als hingegen in solche Lösung von Ferridcyankalium die mittelst Stärkmehl und Salpetersäure entwickelten rothen Dämpfe eingeleitet wurden, bildete sich in jener Lösung kein Berlinerblau, sondern die Farbe ging rasch in Roth über, viel Cyanwasserstoffsäure entwickelte sich, und das Ferridcyankalium wurde fast vollständig zu Nitroprussidkalium umge-

*) Gekürzt aus d. Journal of the Chemical Society [2] IV, 341.

wandelt. — Dafs in den Nitroprussid-Verbindungen nicht NO_2, sondern NO_3 oder NO_4 enthalten ist, zeigt sich auch in folgendem Versuche : Setzt man zu einer Lösung von reinem Nitroprussidkalium Kalilösung und etwas Cyanwasserstoffsäure, und erwärmt, so geht die Farbe aus Roth für einen Augenblick in Dunkelgelb und dann in Blafsgelb über, und die Flüssigkeit enthält nun Ferridcyankalium und viel salpetrigsaures Kali, aber keine Spur Nitroprussidkalium; hier ist also NO_3 oder NO_4 durch KCy ersetzt, und wieder Ferridcyankalium gebildet worden.

Um zu entscheiden, welche dieser beiden Oxydationsstufen des Stickstoffs in die Zusammensetzung der Nitroprussid-Verbindungen eingehe, wurde versucht, KCy im Ferridcyankalium durch reine salpetrige Säure NO_3, erhalten durch die Einwirkung von Essigsäure auf ein salpetrigsaures Alkali, zu ersetzen. In folgender Weise gelang diefs : eine Lösung von Ferridcyankalium wurde mit einer Lösung von Quecksilberchlorid und Essigsäure versetzt, ein salpetrigsaures Salz hinzugefügt, und das Ganze einige Stunden lang stehen gelassen; dann fand sich in der Flüssigkeit viel Nitroprussidkalium. Die Einwirkung ist hier :

$$Fe_2Cy_6K_3 + HgCl + NO_3 = Fe_2Cy_5NO_2K_2 + HgCy + KCl.$$

Die richtige Formel des krystallisirten Nitroprussidnatriums ist also $Fe_2Cy_5NO_3Na_2 + 4HO$ (*a*) und nicht die von Gerhardt angenommene $Fe_2Cy_5NO_2Na_2 + 4HO$ (*b*), und zu der ersteren stimmen auch die von Playfair (im Mittel) gefundenen Zahlen besser, als zu der letzteren :

	berechnet *a*	gefunden	berechnet *b*
Kohlenstoff	19,6	19,5	20,1
Stickstoff	27,5	27,8	28,1
Eisen	18,3	19,3	18,8
Natrium	15,0	15,2	15,4
Wasserstoff	1,3	1,3	1,3
Sauerstoff	18,3	—	16,3
	100,0		100,0.

Der Preis des Nitroprussidnatriums ist noch ein sehr hoher. Zur Darstellung dieses Salzes, auch in gröfserem Mafsstab, ist folgendes Verfahren zu empfehlen.

Eine starke Lösung von Aetznatron wird mit den aus Stärkmehl und Salpetersäure entwickelten salpetrigen Dämpfen vollständig gesättigt. Der Gehalt an salpetrigsaurem Natron NaO, NO_3 in dieser Flüssigkeit wird mittelst übermangansauren Kali's bestimmt; eine abgemessene Probe wird stark mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert, und ermittelt, wieviel titrirte Lösung von übermangansaurem Kali dadurch entfärbt wird; in Beziehung auf das Entfärbungsvermögen entsprechen sich Fe_4 und NaO, NO_3. — Zwei Lösungen werden nun hergestellt: *A* eine 332 Grs. Ferridcyankalium und 800 Grs. Essigsäure auf $^1/_2$ Pinte siedendes Wasser, und *B* eine 164 Grs. Aetzsublimat und 80 Grs. wirkliches salpetrigsaures Natron auf $^1/_2$ Pinte kaltes Wasser enthaltende, unter Zusatz von Essigsäure, wenn nöthig, bis zur vollständigen Klärung. Die kalte Lösung *B* wird zu der heifsen Lösung *A* gegossen. Das Gemische wird zuerst trübe, aber nach einigen Minuten wieder ganz klar. Es ist einige Stunden lang bei 60° C. zu erhalten (bei welcher Temperatur nur wenig salpetrige Säure verloren geht), wenn nöthig unter zeitweisem Zusatz von etwas salpetrigsaurem Natron und Essigsäure, bis alles Ferridcyankalium verschwunden ist. Wenn dieses eingetreten ist, kann die Flüssigkeit eingekocht werden, bis sie bei dem Erkalten zu einem dicken Taig erstarrt. Die richtige Concentration ist dann erreicht, wenn aus dem zerrührten Taige bei dem Pressen in Leinen ein *blasser*, vorzugsweise essigsaures Kali enthaltender Syrup ausgedrückt werden kann. Die vom essigsauren Kali möglichst befreite, perlartig aussehende Masse ist in so viel siedendem Wasser zu lösen, dafs bei dem Abkühlen sich viel Cyanquecksilber in weifsen

perlglänzenden Schuppen, ganz frei von Nitroprussidnatrium-krystallen, ausscheidet. Bei dem Auspressen in Leinen fliefst eine tiefrothe Flüssigkeit ab, während eine weifse perlartige Masse von Cyanquecksilber als Prefsrückstand bleibt. Durch Concentriren der rothen Flüssigkeit wird eine beträchtliche Krystallisation von Nitroprussidnatrium erhalten nebst einer Mutterlauge, die mehr oder weniger Cyanquecksilber in der Form perlglänzender Schuppen enthält; mittelst eines mäfsig groben Haarsiebs läfst sich das in Prismen krystallisirte Nitroprussidnatrium von dem Cyanquecksilber trennen. Die Prismen lassen sich ganz rein waschen, indem man in der abgelaufenen Flüssigkeit das Cyanquecksilber sich absetzen läfst und die überstehende klare Flüssigkeit zum Waschen benutzt. Und diese Operation kann natürlich, so lange sie sich zu lohnen scheint, fortgesetzt werden. Braucht man das Cyanquecksilber nicht als solches, so kann man aus ihm durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wieder Cyanwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid darstellen, das abermals verwendet werden kann.

Es mag noch hinzugefügt werden, dafs die Nitroprussid-Verbindungen nur mit Einfach-Schwefelmetallen gute Reaction geben. Je mehr Mehrfach-Schwefelmetall eine Flüssigkeit enthält und je tiefer die gelbe Farbe ist, um so weniger deutlich ist die Reaction. Dieser Schwierigkeit läfst sich begegnen durch Erwärmen der gelben Lösung von Mehrfach-Schwefelmetall mit einer zur Entfärbung derselben hinreichenden Menge von Cyankalium, wo dann die schöne carminrothe Färbung, welche Einfach-Schwefelmetall giebt, erhalten wird.

Ausgegeben den 20. December 1866.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLI. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über das Mesitylen;

von *Rudolph Fittig.*

Erste Abhandlung.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen der Neuzeit stehen die beiden grofsen Gruppen der organischen Chemie, die der Fettkörper und die der sogenannten aromatischen Verbindungen, noch immer von einander getrennt da und es giebt der Brücken nur wenige, mittelst deren man von der einen zur andern gelangen kann. Freilich entstehen aus vielen Fettkörpern bei der zerstörenden Einwirkung sehr hoher Temperaturen Benzol, Naphtalin und andere aromatische Verbindungen, aber der chemische Procefs, durch welchen diese Körper gebildet werden, ist höchst complicirt und unklar und läfst sich mit chemischen Gleichungen nicht verfolgen. Ja einige Chemiker halten sogar die Bildung aromatischer Verbindungen aus in die Klasse der Fettkörper gehörenden Substanzen, wenn auch nicht für unmöglich, so doch für unwahrscheinlich (siehe Kekulé, diese Annalen CXXXVII, 130 Note). Unter diesen Umständen verdienen die wenigen Fälle, bei denen man durch glatt verlaufende oder wenigstens doch mit Gleichungen zu verfolgende Re-

actionen aus einem Fettkörper eine ihrer Zusammensetzung nach zur aromatischen Gruppe gehörende Verbindung erhält, ganz besondere Beachtung und ein genaueres Studium. Ein solcher Fall ist die Entstehung von Mesitylen aus dem Aceton durch einfache Wasserentziehung :

$$3\,(C_3H_6O) - 3\,H_2O = C_9H_{12}.$$

Dafs sich bei dieser Reaction mehrere Molecule Aceton oder des freiwerdenden C_3H_4 vereinigen, hat nichts Auffälliges, da bei der Bildung von Mesityloxyd, Phoron, Pinakon, Diamylen, Triamylen und zahlloser anderer Verbindungen dasselbe stattfindet.

Das Mesitylen ist freilich schon seit langer Zeit bekannt, aber es war bislang noch nicht so weit untersucht, dafs man eine klare Einsicht in sein Verhältnifs zu anderen Körpergruppen gehabt hätte. Das ist wohl der Grund, wefshalb es von vielen Chemikern nicht zu den aromatischen Verbindungen gerechnet wurde, wiewohl es seiner Zusammensetzung nach mit dem Benzol homolog und sein Verhalten, so weit es bekannt war, vollständig das der Benzolkohlenwasserstoffe ist. Die nachfolgende Untersuchung dieses so interessanten und durch die grofse Krystallisationsfähigkeit seiner Derivate so sehr ausgezeichneten Kohlenwasserstoffs werden, wie ich glaube, zeigen, dafs derselbe mit gleichem Rechte wie das Toluol und Xylol zu den aromatischen Verbindungen zu rechnen ist; sie werden hoffentlich auch diejenigen Chemiker, welche bislang aus theoretischen Gründen sich weigerten, das Mesitylen als aromatische Verbindung anzuerkennen, überzeugen, dafs dieses nothwendig sei und dafs, wenn das Mesitylen sich mit der Theorie nicht in Einklang bringen lassen sollte, eben diese Theorie selbst mangel- oder lückenhaft sei.

1. *Darstellung des Mesitylens.*

Die Darstellung des Mesitylens ist eine unangenehme und mit manchen Schwierigkeiten verbundene Operation. Der zu den folgenden Versuchen benutzte Kohlenwasserstoff ist nach der Vorschrift von Kane durch Destillation eines Gemisches von 2 Vol. reinen wasserfreien Acetons mit 1 Vol. concentrirter englischer Schwefelsäure bereitet. Um das Aufschäumen und Uebersteigen der Masse zu verhindern, wurde in den Destillationskolben zuerst trockener Sand geschüttet, dann das Aceton und darauf die Schwefelsäure. Die Einwirkung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur so stark, dafs die Destillation ohne Zuführung von Wärme beginnt. Später mufs sie durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Während der ganzen Operation entwickeln sich Ströme von schwefliger Säure und anderen Gasen, unter denen, dem Geruch nach zu urtheilen, auch Allylen zu sein scheint. Im Kolben bleibt eine schwarze kohlige Masse. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer wässerigen Acetonlösung und einem darauf schwimmenden grünlichen Oel. Letzteres wurde abgehoben, durch Waschen mit Wasser von Aceton und schwefliger Säure befreit, dann über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es fing schon unter 100° an zu sieden und während der Destillation stieg die Temperatur allmälig bis über 200°. Nur durch lange fortgesetzte fractionirte Destillation, zuletzt über metallisches Natrium, konnte das Mesitylen vollständig von den dasselbe begleitenden Nebenproducten befreit und von ganz constantem Siedepunkt erhalten werden. Die Ausbeute an reinem Mesitylen ist verhältnifsmäfsig gering. Aus 3 Pfund Aceton wurden nur etwa 100 Grm. ganz reinen Kohlenwasserstoffs erhalten. Weil das rohe Destillat stets noch Aceton und andere sauerstoffhaltige Körper enthielt, hoffte ich durch eine Vergröfserung der

Schwefelsäuremenge ein günstigeres Resultat zu erhalten, allein es fand das Entgegengesetzte statt, da Verkohlung in viel höherem Grade als bei dem obigen Verhältnifs eintrat.

Um eine Garantie für die Reinheit des Kohlenwasserstoffs zu erhalten, wurde derselbe analysirt.

0,2128 Grm. gaben 0,7010 $C\Theta_2$ = 0,1912 C und 0,2018 $H_2\Theta$ = 0,02242 H.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	90,00	89,84
H_{12}	12	10,00	10,54
	120	100,00.	

Das Mesitylen ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, in reinem Zustande nicht unangenehmem, nicht benzolartigem Geruch. Es siedet constant bei 163°. Diefs stimmt mit der Angabe von Cahours (162 bis 164°) *) überein, während der von Kane **) angegebene Siedepunkt 135°,5 bedeutend und der von Hofmann ***) 155 bis 160° etwas zu niedrig ist.

2. *Nitroderivate des Mesitylens.*

I. *Dinitromesitylen*, $C_9H_{10}(N\Theta_2)_2$. — Diese von Hofmann entdeckte Verbindung läfst sich aufserordentlich leicht rein darstellen. Man braucht nur den reinen Kohlenwasserstoff tropfenweise in gut abgekühlte rothe rauchende Salpetersäure einzutragen, dann nach kurzem Stehen das Ganze in kaltes Wasser zu schütten, den weifsen käsigen Niederschlag mit Wasser zu waschen und schliefslich einmal aus Alkohol umzukrystallisiren, so ist die Verbindung chemisch rein. Die aufserordentliche Leichtigkeit, mit der das Mesitylen

*) Diese Annalen LXXIV, 107.

**) Journ. pr. Chem. XV, 129.

***) Diese Annalen LXXI, 121.

schon in der Kälte vollständig in diese prächtig krystallisirende Verbindung übergeht, ist so characteristisch, dafs sie als das beste Erkennungsmittel desselben dienen kann.

0,2204 Grm. der so dargestellten Verbindung gaben 0,4173 CO_2 = 0,11381 C und 0,0963 H_2O = 0,0107 H.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	51,43	51,64
H_{10}	10	4,76	4,85
N_2	28	13,33	—
O_4	64	30,48	—
	210	100,00.	

Das Dinitromesitylen schmilzt bei 86°. Es ist ziemlich leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten der heifsen alkoholischen Lösung in zolllangen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden, völlig farblosen und prachtvoll glänzenden Krystallen ab. Herr Prof. Victor v. Lang hat bereits früher eine krystallographische Untersuchung des Dinitromesitylens an Krystallen ausgeführt, welche demselben von Herrn Dr. Martius übergeben wurden. Ich entspreche dem Wunsche des Herrn Prof. v. Lang, indem ich bei dieser Gelegenheit dessen Beobachtungen mittheile.

Krystallsystem : rhombisch :

$$a : b : c = 1 : 0{,}5475 : x.$$

Beobachtete Formen : 001, 100, 110 (Fig. 1 auf Tafel I).

		berechnet	beobachtet
110 . 100	=	61°8′	61°8′
110 . $\bar{1}10$	=	57°44′	—

Für die Richtigkeit der Bestimmung des Krystallsystems sprechen auch die optischen Verhältnisse, da die erste Mittellinie senkrecht zur Fläche 001, die zweite Mittellinie senkrecht zur Fläche 100 ist. Der optische Character ist negativ, der Axenwinkel beiläufig 50° und für Roth beträchtlich kleiner als für violett.

II. *Trinitromesitylen*, $C_9H_9(NO_2)_3$. — Wendet man anstatt der rauchenden Salpetersäure allein ein Gemisch von 1 Vol. dieser Säure mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure an und verfährt sonst wie bei der Darstellung des Dinitromesitylens, so wird die ganze Menge des allmälig hinzugesetzten Kohlenwasserstoffs schon in der Kälte und in wenigen Augenblicken in die Trinitroverbindung verwandelt. Die von Cahours und Hofmann angegebenen Eigenschaften derselben fand ich bestätigt. Von der Dinitroverbindung unterscheidet sie sich dadurch wesentlich, dafs sie in heifsem Alkohol sehr schwer und in kaltem fast gar nicht löslich ist. Sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in völlig farblosen feinen weifsen Nadeln, aus heifsem Aceton, worin sie leichter löslich ist, in grofsen glasglänzenden, vollständig durchsichtigen farblosen Prismen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 230 und 232°.

0,1680 Grm. gaben 0,2603 CO_2 = 0,07099 C und 0,0598 H_2O = 0,00664 H.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	42,35	42,26
H_9	9	3,53	3,96
N_3	42	16,47	—
O_6	96	37,65	—
	255	100,00.	

3. *Amidoderivate des Mesitylens.*

I. *Mesitylendiamin*, $C_9H_{10}(NH_2)_2$. — Beim Erwärmen mit Zinn und concentrirter Salzsäure löst sich das Dinitromesitylen leicht auf. Die mit Wasser verdünnte und darauf mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung wurde auf freiem Feuer rasch eingeengt, darauf im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand von salzsaurem Mesitylendiamin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mäfsig starker Salz-

säure gereinigt. Aus der ziemlich concentrirten heifsen Lösung dieses Salzes scheidet sich auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak die freie Base sofort als ein fast farbloses, zu Boden sinkendes Oel ab. Beim Erkalten erstarrt dasselbe vollständig und die darüberstehende Lösung gesteht zu einem dicken Brei zolllanger, sehr feiner farbloser Krystalle. Durch Abfiltriren, Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man die Verbindung vollständig rein.

0,2723 Grm. gaben 0,7177 CO_2 = 0,1957 C und 0,2275 H_2O = 0,0253 H.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	72,00	71,87
H_{14}	14	9,33	9,29
N_2	28	18,67	—
	150	100,00.	

Das Mesitylendiamin ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt es in langen haarförmigen farblosen Nadeln, aus Aether in grofsen durchsichtigen monoklinen Krystallen. Beim Aufbewahren namentlich am Lichte färbt es sich, wahrscheinlich in Folge von Oxydation, gelb oder röthlich. Es schmilzt bei 90° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig unzersetzt in glänzenden Nadeln.

Salzsaures Mesitylendiamin, $C_9H_{14}N_2$, 2 HCl, krystallisirt aus Wasser in farblosen oder schwach gelblich gefärbten quadratischen Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Salzsäure von einer bestimmten Concentration. Leitet man Salzsäuregas in die wässerige Lösung, so scheidet sich das Salz bald in grofser Menge aus, fährt man aber mit dem Einleiten fort, so löst sich ein grofser Theil wieder auf und bei nachherigem Zusatz von Wasser findet dann von Neuem Ausscheidung statt. Versetzt man die siedende wässerige Lösung mit concentrirter Salz-

säure, so scheidet sich das Salz zuerst in Nadeln ab und erst, wenn die Flüssigkeit abgekühlt ist, erscheinen die quadratischen Tafeln, in welche sich auch die nadelförmigen Krystalle umwandeln, wenn sie längere Zeit in der Mutterlauge verweilen. Das Chlor läfst sich in diesem Salze nicht durch directes Ausfällen mit salpetersaurem Silber bestimmen, weil die Base sehr zur Oxydation geneigt ist und in Folge davon dem Chlorsilber sich metallisches Silber beimengt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv carminroth. Zur Salzsäurebestimmung wurde defshalb das Salz mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natrium übergossen, zur Trockne gebracht, der Rückstand allmälig zum schwachen Glühen erhitzt, darauf in Wasser wieder gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silberlösung gefällt.

0,3815 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben auf diese Weise behandelt 0,4977 Chlorsilber, entsprechend 0,1266 ClH.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_{14}N_2$	150	67,26	—
2 HCl	73	32,74	33,18
	223	100,00.	

Ein Platindoppelsalz der Base konnte nicht erhalten werden. Weder in der wässerigen noch alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein Niederschlag. Läfst man die Lösung aber stehen, so nimmt sie nach kurzer Zeit, offenbar in Folge der Reduction des Platinchlorids, eine blutrothe Farbe an und es scheidet sich ein schmutzig rothbrauner amorpher Niederschlag ab.

Salpetersaures Mesitylendiamin. — In der concentrirten wässerigen Lösung der freien Base erfolgt auf Zusatz von Salpetersäure keine Ausscheidung. Uebergiefst man die trockene Base aber mit ziemlich concentrirter reiner Salpetersäure, so erhält man ein völlig farbloses, in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Salz.

Schwefelsaures Mesitylendiamin, $C_9H_{14}N_2$, H_2SO_4. — Wird die alkoholische Lösung der freien Base vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol kaum, in heifsem ziemlich löslich. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, völlig durchsichtigen breiten Blättern. Nimmt man diese aus der Flüssigkeit heraus, so werden sie nach wenigen Augenblicken matt und undurchsichtig und zeigen dann ein verwittertes Aussehen.

0,2445 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2300 $BaSO_4$ = 0,09674 H_2SO_4.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_{14}N_2$	150	60,48	—
H_2SO_4	98	39,52	39,57
	248	100,00.	

Oxalsaures Mesitylendiamin, $C_9H_{14}N_2$, $H_2C_2O_4$. — Man erhält dieses Salz leicht durch Vermischen der alkoholischen Lösung der freien Base mit einer kalten alkoholischen Oxalsäurelösung als krystallinischen Niederschlag. Es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem schwer löslich. In siedendem Wasser löst es sich ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in harten Körnern.

0,2115 Grm. Substanz gaben, mit $CaCl_2$ ausgefällt, nach dem Glühen des Niederschlages im Gebläsefeuer 0,0495 CaO, entsprechend 0,0796 $H_2C_2O_4$.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_{14}N_2$	150	62,50	—
$H_2C_2O_4$	90	37,50	37,61
	240	100,00.	

Bromwasser fällt aus der wässerigen Lösung der freien Base eine in Salzsäure unlösliche flüssige Verbindung.

Die zweite, vom Dinitromesitylen sich ableitende Verbindung, das *Nitromesitylamin*, ist bereits von Maule*) dargestellt und beschrieben worden.

*) Diese Annalen LXXI, 137.

II. *Dinitromesitylamin* (Dinitroamidomesitylen), $C_9H_9(NO_2)_2NH_2$. —

Diese Verbindung wurde zugleich mit der folgenden durch Behandlung des Trinitromesitylens mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die trockene Nitroverbindung wurde in einem Kolben mit Alkohol und concentrirtem Ammoniak übergossen, der Kolben mit einem aufsteigenden Kühler verbunden und darauf durch die siedende Flüssigkeit lange Zeit ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff geleitet. Die Reduction erfolgt nur sehr langsam. Um wenige Gramm der Nitroverbindung in das Dinitromesitylamin überzuführen, ist es erforderlich, die Behandlung wenigstens einen ganzen Tag lang fortzusetzen. Die Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und durch Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure das etwa gebildete Nitromesitylendiamin ausgezogen. Aus dem Rückstande von Schwefel und Dinitromesitylamin läfst sich die letztere Verbindung am Besten durch mehrmaliges Auskochen mit ziemlich concentrirter Salzsäure erhalten. Die siedend heifs filtrirten Auszüge scheiden beim Erkalten die Verbindung zum gröfsten Theil in unverbundenem Zustande als gelben amorphen Niederschlag, zum Theil aber in kleinen glänzenden farblosen Krystallen ab, die durch Wasser sofort zersetzt werden. Auf Zusatz von Wasser zu der filtrirten salzsauren Lösung wird deshalb das Dinitromesitylamin vollständig ausgefällt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol erhält man es absolut rein.

0,2289 Grm. gaben 0,4005 CO_2 = 0,1092 C und 0,1052 H_2O = 0,0117 H.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	48,00	47,71
H_{11}	11	4,89	5,11
N_3	42	18,67	—
O_4	64	28,44	—
	225	100,00.	

Das Dinitromesitylamin ist in Wasser, selbst in siedendem, so gut wie unlöslich, in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem. Es krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben, sehr gut ausgebildeten kurzen Prismen, die bei 193 bis 194° schmelzen und sich unzersetzt verflüchtigen lassen. Die basischen Eigenschaften dieser Verbindung sind sehr wenig ausgeprägt; in verdünnten Säuren ist sie fast eben so wenig löslich wie in Wasser, concentrirte Salzsäure löst sie freilich in der Wärme und scheint auch damit eine Verbindung einzugehen — denn die oben erwähnten kleinen farblosen Krystalle sind wohl unzweifelhaft das salzsaure Salz — aber diese ist so unbeständig, dafs sie in Berührung mit Wasser sofort zerfällt.

III. *Nitromesitylendiamin* (Nitrodiamidomesitylen), $C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2$. —

Diese Verbindung entsteht durch sehr lange fortgesetztes Behandeln der vorigen in heifser alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Die Umwandlung erfolgt nur äufserst langsam, und selbst nach dreitägiger Behandlung war noch ein Theil des Dinitromesitylamins unverändert geblieben. Die alkoholische Lösung wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und die Base mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Aus dieser Lösung wird sie durch Ammoniak als tief gelber amorpher Niederschlag gefällt, der nach dem Auswaschen und Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt wird.

0,1832 Grm. gaben 0,374 CO_2 = 0,102 C und 0,1125 H_2O = 0,0125 H.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	55,38	55,67
H_{13}	13	6,67	6,83
N_3	42	21,54	—
O_2	32	16,41	—
	195	100,00.	

Das Nitromesitylendiamin ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol, namentlich in heifsem, und ebenfalls leicht in Aether. Aus Wasser krystallisirt es in ziemlich grofsen orangerothen Blättern, aus Alkohol beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in sehr grofsen, prachtvoll ausgebildeten, völlig durchsichtigen, mit Edelsteinglanz begabten Krystallen, die nahezu die Farbe des Nitroprussidnatriums besitzen und unstreitig zu den schönsten Körpern der organischen Chemie gehören. Sehr characteristisch ist die Leichtigkeit, mit der sich diese Krystalle bilden; selbst aus sehr kleinen Flüssigkeitsmengen (10 bis 15 Grm.) kann man fast die ganze Menge der gelösten Verbindung in grofsen, von einander isolirten Krystallen erhalten. Herr Prof. Victor v. Lang, welcher diese Krystalle in krystallographischer Hinsicht untersuchte, hatte die Güte, mir Folgendes darüber mitzutheilen.

Krystallsystem : monoklinisch :

$$a : b : c = 1{,}6248 : 1 : 0{,}4167.$$
$$ac = 110°56'.$$

Beobachtete Formen : 001, 110, 011 (Fig. 2 auf Tafel I).

	berechnet	beobachtet
$110 . \bar{1}10$	= 66°46′	66°46′
$110 . 001$	= 78°40′	78°40′
$011 . 001$	= 21°16′	21°16′
$011 . 0\bar{1}1$	= 42°32′	42°0′
$011 . 110$	= 72°22′	—

Die gut spiegelnden Krystalle sind mehr oder weniger verkürzt in der Richtung der Axe c, die Flächen (011) treten nur untergeordnet auf.

Der Schmelzpunkt des Nitromesitylendiamins liegt bei 184°. Es ist eine gut characterisirte Base, die sich in verdünnten Säuren unter Bildung von Salzen löst.

Das *salzsaure Nitromesitylendiamin*, $C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2 + 2\,HCl$, krystallisirt in farblosen oder schwach gelblichen

quadratischen Tafeln. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger leicht in Aether, und wird aus seiner wässerigen Lösung durch concentrirte Salzsäure nicht abgeschieden.

4. *Mesitylenschwefelsäure.*

Das Mesitylen löst sich leicht in gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure unter Bildung dieser Säure, die sich meistens schon beim Erkalten der Lösung in farblosen nadelförmigen Krystallen abscheidet. In reinem Zustande erhält man die Säure durch genaues Ausfällen des gelösten Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrates schliefslich neben Schwefelsäure im Exsiccator. Zuerst bildet sich ein dicker Syrup, der aber bald zu einer völlig farblosen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Die Säure ist sehr beständig und bei Weitem nicht so zerfliefslich, wie die ähnlich constituirten Säuren. Eine kleine Menge, welche in einem nur lose mit Papier verschlossenen Gefäfs ein Vierteljahr an gewöhnlicher Luft gestanden hatte, war nur etwas feucht geworden, hatte aber ihr krystallinisches Gefüge behalten.

Mesitylenschwefelsaures Baryum, $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Blättchen *), die in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslich sind.

0,1650 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0725 $BaSO_4$ = 0,0426 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$(C_9H_{11}SO_3)_2$	398	74,39	—
Ba	137	25,61	25,84
	535	100,00.	

*) Die Angabe in einer vorläufigen Notiz (Zeitschr. f. Chem., N. F., I, 547), dafs das Salz in regelmäfsig ausgebildeten Würfeln krystallisire, beruht auf einem Irrthum.

Mesitylenschwefelsaures Kalium, K, $C_9H_{11}SO_3$, wurde durch genaues Ausfällen des gelösten Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Verdunsten des Filtrats dargestellt und durch Umkrystallisiren des trockenen Rückstandes aus heifsem Alkohol gereinigt. Es krystallisirt daraus in kleinen zu kugeligen Aggregaten vereinigten Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0,4095 Grm. gaben 0,1492 K_2SO_4 = 0,06688 K.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_{11}SO_3$	199	83,61	—
K	39	16,39	16,33
	238	100,00.	

Mesitylenschwefelsaures Blei krystallisirt in Nadeln. Das Salz ist bereits von Hofmann *) dargestellt und beschrieben worden.

5. *Oxydationsproducte des Mesitylens.*

I. *Verhalten des Mesitylens gegen Chromsäure.* — Für alle mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe ist das Verhalten gegen Oxydationsmittel von besonders grofser Wichtigkeit, weil man nach dem Ergebnifs meiner Untersuchungen der synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe aus den entstehenden Oxydationsproducten einen Rückschlufs auf die Constitution des Kohlenwasserstoffs selbst machen kann. Ich behandelte defshalb auch das Mesitylen mit einem Gemisch von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in demselben Verhältnifs und auf dieselbe Weise wie bei meinen früheren Versuchen. Es wurde nur langsam oxydirt. Kocht man so lange, bis der Kohlenwasserstoff ganz oder nahezu ganz verschwunden ist, so scheidet sich aus der

*) Diese Annalen LXXI, 134.

grünen Flüssigkeit beim Erkalten keine Spur einer schwerlöslichen Säure ab. Das Mesitylen unterscheidet sich dadurch von allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Verdünnt man das Ganze aber mit Wasser und unterwirft es der Destillation, so geht eine sehr sauer riechende und reagirende Flüssigkeit über. Diese wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und eingedampft. Es blieb ein sehr leicht lösliches, schwer krystallisirendes Baryumsalz, welches sich in verdünnter Salzsäure klar und ohne Abscheidung einer aromatischen Säure löste. Aus dem Baryumsalz wurde durch Ausfällen mit schwefelsaurem Kalium das Kaliumsalz dargestellt. Dieses war an der Luft zerfliefslich und auch in Alkohol sehr leicht löslich. Mit Schwefelsäure übergossen entwickelte es den Geruch nach Essigsäure, mit Schwefelsäure und Alkohol den des Essigäthers, und gab auch mit Eisenchlorid die bekannte Reaction der Essigsäure. Um die Natur der Säure unzweifelhaft festzustellen, und namentlich um zu erfahren, ob die Essigsäure die einzige in diesen Salzen enthaltene Säure war, wurde aus dem Kaliumsalz das Silbersalz bereitet und dieses analysirt. Es krystallisirte in der für das essigsaure Silber characteristischen Form.

0,2777 Grm. des Silbersalzes hinterliefsen beim Glühen 0,1797 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C_2H_3O_2$	59	35,33	—
Ag	108	64,67	64,71
	167	100,00.	

Die Essigsäure ist demnach unter diesen Umständen das einzige nachweisbare Oxydationsproduct und sie tritt in erheblicher Quantität auf. Bei einem annähernd quantitativen Versuch, bei dem indefs noch eine kleine Menge Kohlenwasserstoff unoxydirt blieb, wurden aus 2 Grm. Mesitylen

2,3 Grm. chemisch reinen essigsauren Baryts erhalten. Die Essigsäure ist indefs nur das Endproduct der Oxydation. Unterbricht man dieselbe eher, am Besten nach etwa 12stündigem Kochen, und destillirt das nicht angegriffene Mesitylen ab, so scheidet sich beim Erkalten eine kleine Menge einer in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen, in Prismen krystallisirenden Säure aus, die besonders dadurch characterisirt ist, dafs ihr in glänzenden Nadeln krystallisirendes Baryumsalz in Wasser sehr schwer löslich ist. Alle Bemühungen, die Säure auf diesem Wege in einer zur Analyse und näheren Untersuchung genügenden Menge zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

II. *Verhalten des Mesitylens gegen verdünnte Salpetersäure.*— Da die verdünnte Salpetersäure im Allgemeinen weniger kräftig oxydirend als die Chromsäure auf die Benzolkohlenwasserstoffe einwirkt, so lag die Vermuthung nahe, dafs man mit Hülfe derselben Aufschlufs über die Natur der intermediären Oxydationsproducte des Mesitylens erhalten würde. Der Versuch hat dieses vollständig bestätigt. Kocht man das Mesitylen am aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. gewöhnlicher roher concentrirter Salpetersäure (von 1,4 spec. Gew.), so wird der Kohlenwasserstoff unter Entwickelung rother Dämpfe rasch oxydirt, und schon nach 16-20stündigem Kochen ist die ganze Menge desselben in eine weifse schwerlösliche Säure verwandelt. Ich nenne diese Säure *Mesitylensäure.* Sie ist mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig. Zu ihrer Reindarstellung verdünnt man deshalb nach Beendigung der Oxydation die Masse stark mit Wasser und destillirt ab, bis die Flüssigkeit ungefähr ihr früheres Volumen wieder hat, verdünnt von Neuem mit Wasser und wiederholt die Operation so lange, als sich im Kühlrohr noch Krystalle der Säure verdichten. Die bei Weitem gröfste

Menge der Säure ist in dem abdestillirten Wasser suspendirt enthalten und kann durch Filtration abgeschieden werden. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Natrium neutralisirt auf ein kleines Volumen verdunstet, dann mit Salzsäure gefällt und die so erhaltene, gewöhnlich etwas gelb gefärbte Säure mit der vorhin abfiltrirten vereinigt. Zur Entfernung von etwas Nitrosäure mufs die Säure darauf noch einige Zeit unter häufigem Umschütteln mit etwas Zinn und concentrirter Salzsäure gekocht werden. Nach dem Erkalten wird die ungelöst gebliebene Säure abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und in kohlensaurem Natron gelöst. Aus der filtrirten und darauf siedendheifs mit Salzsäure im Ueberschufs versetzten Flüssigkeit scheidet sich die Säure blendend weifs ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist sie vollständig rein. Die Analyse ergab für die Mesitylensäure die Formel $C_9H_{10}O_2$.

0,2208 Grm. gaben 0,5820 CO_2 = 0,15873 C
und 0,1348 H_2O = 0,01498 H.

	berechnet		gefunden
C_9	108	72,00	71,90
H_{10}	10	6,67	6,78
O_2	32	21,33	—
	150	100,00	

Die Mesitylensäure steht demnach zu dem Mesitylen in demselben Verhältnifs, wie die Benzoësäure zum Toluol:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_7H_8} + 3O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Mesitylen}}{C_9H_{12}} + 3O = \underset{\text{Mesitylensäure.}}{C_9H_{10}O_2} + H_2O$$

Die Mesitylensäure ist in kaltem Wasser nur äufserst wenig, in siedendem Wasser leichter, aber doch noch so schwer löslich, dafs sie sich nicht gut daraus umkrystallisiren läfst. In Alkohol ist sie sehr leicht, in heifsem fast in jedem Verhältnifs löslich. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser

in kleinen, sehr feinen farblosen Nadeln, aus Alkohol in grofsen, sehr schön ausgebildeten, farblosen und durchsichtigen monoklinischen Krystallen. Versetzt man die heifse verdünnte alkoholische Lösung mit so viel siedendem Wasser, dafs eine bleibende Trübung eintritt, so krystallisirt die Säure beim Erkalten in breiten Blättern und Nadeln, welche sowohl in der Flüssigkeit wie auch nach dem Trocknen so vollständig das Aussehen der reinen, aus Wasser krystallisirten Benzoësäure haben, dafs es, selbst wenn man Benzoësäure daneben hält, auch dem geübten Auge unmöglich ist, einen Unterschied beider Säuren wahrzunehmen. Die reine Säure schmilzt genau bei 166°, die nicht vollständig gereinigte aber schon zwischen 150 und 160°. Sie beginnt schon bei einer unterhalb ihres Schmelzpunktes liegenden Temperatur zu sublimiren und verflüchtigt sich auch bei stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung.

Mesitylensaures Calcium, $Ca(C_9H_9O_2)_2$. — Beim Kochen mit Wasser und sehr fein gepulvertem Kalkspath löst sich die Mesitylensäure leicht zu einer vollständig neutralen Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten im Wasserbade das Calciumsalz in farblosen Krystallkrusten abscheidet. Filtrirt man von diesen siedendheifs ab, so scheidet das Filtrat weder beim Erkalten noch bei längerem Stehen Krystalle ab. Das ziemlich schwer lösliche Salz ist demnach in heifsem Wasser nicht leichter löslich, als in kaltem, und läfst sich aus Wasser nicht umkrystallisiren.

I. 0,2811 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,0905 $CaSO_4$ = 0,02662 Ca.

II. 0,2802 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,1099 $CaSO_4$ = 0,03233 Ca.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$2(C_9H_9O_2)$	298	88,17	—	—
Ca	40	11,83	11,54	11,52
	338	100,00		

Das lufttrockene Salz enthält, wie es scheint, noch $^1/_2$ Mol. H_2O, denn

I. 0,2987 Grm. verloren bei 140° 0,0065 Grm. = 2,18 pC. H_2.

II. 0,2892 Grm. verloren bei 140° 0,0090 Grm. = 3,11 pC. H_2O.

Die Formel $Ca(C_9H_9O_2)_2 + {}^1/_2 H_2O$ verlangt 2,59 pC. H_2O. Dieses Wasser entweicht beim Verweilen über Schwefelsäure langsam, aber eine 4 Tage im Exsiccator gestandene Probe war noch nicht völlig wasserfrei.

Mesitylensaures Baryum, $Ba(C_9H_9O_2)_2$, wurde wie das Calciumsalz dargestellt. Es krystallisirt in grofsen, farblosen, seideglänzenden Prismen, die in Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz und in heifsem Wasser mehr als in kaltem löslich sind. Die siedendheifs gesättigte Lösung scheidet nicht sofort beim Erkalten, sondern erst nach mehrstündigem Stehen Krystallgruppen ab. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

0,2163 Grm. gaben 0,1152 $BaSO_4$ = 0,06774 Ba.

	berechnet		gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	68,51	—
Ba	137	31,49	31,32
	435	100,00.	

Mesitylensaures Natrium, $NaC_9H_9O_2$, wurde durch genaues Ausfällen des gelösten Calciumsalzes mit reinem kohlensaurem Natrium, Verdunsten des Filtrats und Auflösen des Rückstandes in kaltem Alkohol dargestellt. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim Verdunsten dieser Lösung im Wasserbade als eine weifse, nicht deutlich krystallinische Masse zurück. In Alkohol ist es ebenfalls sehr leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung bleibt zuerst ein sehr dickflüssiger Syrup, der aber nach einiger Zeit zu einer völlig farblosen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Das Salz ist an gewöhnlicher Luft nicht zerfliefslich.

0,2170 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,0892 Na_2SO_4 = 0,02889 Na.

	berechnet		gefunden
$C_9H_9O_2$	149	86,63	—
Na	23	13,37	13,31
	172	100,00.	

Mesitylensaures Silber, $AgC_9H_9O_2$. — Die verdünnte siedende Lösung eines löslichen mesitylensauren Salzes giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber im ersten Augenblick keinen Niederschlag. Nach ganz kurzer Zeit aber, und wenn die Lösung etwas concentrirter ist schon nach dem Umschütteln, erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit einer sehr voluminösen Masse äufserst feiner, stark glänzender Nadeln, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich sind, aber sich doch daraus umkrystallisiren lassen. Beim Kochen mit Wasser bleibt das Salz farblos; auch am Lichte oder beim Erhitzen auf 100° färbt es sich kaum. Beim Glühen hinterläfst es ein sehr compactes Silber.

I. 0,4122 Grm. gaben 0,6288 CO_2 = 0,1715 C und 0,1357 H_2O = 0,01508 H.

II. 0,3034 Grm. hinterliefsen 0,1278 Ag.

III. 0,2667 Grm. hinterliefsen 0,1119 Ag.

	berechnet		gefunden		
C_9	108	42,02	41,61	—	—
H_9	9	3,50	3,66	—	—
Ag	108	42,02	—	42,12	41,96
O_2	32	12,46	—	—	—
	257	100,00.			

Mesitylensaures Eisen. — In der Lösung der mesitylensauren Salze entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid ein röthlichgelber, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Mesitylensaures Kupfer. — Kupfervitriol erzeugt in der verdünnten Lösung des Natriumsalzes einen hellblauen, sehr

voluminösen amorphen Niederschlag, der auch in heifsem Wasser fast unlöslich ist.

Mesitylensaures Blei.— Auf Zusatz von neutralem salpetersaurem Blei zur Lösung des Natriumsalzes entsteht ein amorpher weifser Niederschlag, der sich in vielem heifsem Wasser löst und daraus beim Erkalten in sternförmig oder fächerartig gruppirten, kleinen farblosen Nadeln krystallisirt.

Nitromesitylensäure, $C_9H_9(NO_2)O_2$. — Die Mesitylensäure löst sich leicht unter freiwilliger Erwärmung in rother rauchender Salpetersäure, und Wasser scheidet aus dieser Lösung nahezu reine Nitromesitylensäure ab. Dieselbe Säure erhält man als Nebenproduct bei der Darstellung der Mesitylensäure. Sie bleibt nach dem Abdestilliren dieser in der rückständigen Lösung und scheidet sich daraus beim Erkalten aus. Man filtrirt, wascht mit Wasser, löst in Soda und fällt wieder mit Salzsäure. Aus der so gereinigten Säure wird durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Baryum das Baryumsalz dargestellt und die Lösung desselben zur Krystallisation verdunstet. Die ersten Ausscheidungen sind reines nitromesitylensaures Baryum. In der Mutterlauge bleibt ein Gemenge von diesem Salze mit mesitylensaurem Baryum. Aus dem Baryumsalz wird die freie Säure durch Fällen mit Salzsäure abgeschieden, und durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

0,2195 Grm. gaben 0,4441 CO_2 = 0,12112 C und 0,0946 H_2O = 0,01051 H.

	berechnet		gefunden
C_9	108	55,38	55,18
H_9	9	4,62	4,78
N	14	7,18	—
O_4	64	32,82	—
	195	100,00.	

Die Nitromesitylensäure scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu der verdünnten siedenden Lösung eines ihrer

Salze sofort in kleinen undeutlichen farblosen Krystallen ab. Sie ist in Wasser, selbst in siedendem, nur äufserst wenig löslich; in Alkohol löst sie sich leicht, aber weniger leicht als die Mesitylensäure. Beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in grofsen, fast farblosen, wasserklaren Krystallen ab, die meistens wie rhomboëdrische Tafeln aussehen, aber doch monoklin zu sein scheinen. Versetzt man die siedende verdünnte alkoholische Lösung mit so viel siedendem Wasser, dafs Trübung eintritt, so scheidet sich die Säure beim Erkalten in grofsen, schwach gelblichen Blättern ab. Sie schmilzt bei 218° zu einer fast farblosen Flüssigkeit, und sublimirt schon unterhalb dieser Temperatur in prachtvollen, farblosen und stark glänzenden langen Nadeln.

Nitromesitylensaures Baryum, $Ba(C_9H_8(NO_2)O_2)_2$, krystallisirt bei langsamer Abscheidung aus der verdünnten Lösung in grofsen, von einander isolirten, halbkugelförmigen gelben Warzen mit 6 Mol. Krystallwasser. Beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung scheidet es sich als ein hellgelbes voluminöses krystallinisches Pulver mit 2 Mol. Krystallwasser ab. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, bei weitem schwerer als das mesitylensaure Baryum.

I. 0,3524 Grm. des in Warzen krystallisirten Salzes verloren bei 140° 0,0599 H_2O und gaben 0,1290 $BaSO_4$ = 0,07585 Ba.

	berechnet		gefunden
$2(C_9H_8(NO_2)O_2)$	388	61,30	—
Ba	137	21,64	21,52
$6H_2O$	108	17,06	17,00
	633	100,00.	

II. 0,2429 Grm. des als krystallinisches Pulver abgeschiedenen Salzes verloren bei 140° 0,0160 H_2O und gaben 0,1017 $BaSO_4$ = 0,05979 Ba.

	berechnet		gefunden
$2(C_9H_8(NO_2)O_2)$	388	69,16	—
Ba	137	24,42	24,61
$2H_2O$	36	6,42	6,59
	561	100,00.	

Nitromesitylensaures Calcium, $Ca(C_9H_8(NO_2)O_2)_2$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver dargestellt. Es gleicht fast in allen Eigenschaften dem mesitylensauren Calcium und scheidet sich wie dieses beim Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade in krystallinischen Krusten, beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure in warzigen Aggregaten ab. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, und krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung nicht beim Erkalten.

0,2712 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,0843 $CaSO_4$ = 0,0248 Ca.

	berechnet		gefunden
$2(C_9H_8(NO_2)O_2)$	388	90,66	—
Ca	40	9,34	9,12
	428	100,00.	

Nitromesitylensaures Silber ist ein gelblicher, voluminöser, auch in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

III. *Verhalten der Mesitylensäure gegen Chromsäure.* Beim Kochen mit einem Gemisch von 2 Thl. saurem chromsaurem Kalium und 3 Thl. concentrirter, mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure wird die Mesitylensäure rasch oxydirt. Schon nach 2-3 Stunden ist sie vollständig verschwunden. Verdünnt man jetzt mit Wasser und destillirt auf das ursprüngliche Volumen ab, so geht mit den Wasserdämpfen keine Spur von Mesitylensäure mehr über. Das stark saure Destillat enthält eine ziemliche Quantität einer leicht löslichen flüchtigen Säure, die, wie die Untersuchung des Baryum,- Natrium- und Silbersalzes zeigte,

reine Essigsäure ist. Aus dem Destillationsrückstand schieden sich beim Erkalten und längeren Stehen farblose harte Prismen einer neuen Säure ab, welche ich *Trimesinsäure* nennen will. Eine nicht unbeträchtliche Menge dieser Säure aber bleibt gelöst und kann der Lösung durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzogen werden. Diese Säure ist, wie mir vergleichende Versuche zeigten, identisch mit der oben (S. 144) erwähnten, welche sich bei der Oxydation des Mesitylens mit Chromsäure anfänglich bildet. Unterbricht man die Oxydation der Mesitylensäure nicht, sobald diese von der Oberfläche verschwunden ist, so nimmt die Quantität der Essigsäure bedeutend zu, während die Trimesinsäure, wie schon die vorhin beschriebenen Versuche über das Verhalten des Mesitylens gegen Chromsäure zeigen, an Quantität abnimmt und allmälig ganz verschwindet.—Der folgende annähernd quantitative Versuch giebt Aufschufs über den Verlauf der Reaction. 1,2 Grm. reine Mesitylensäure wurde am aufwärts gerichteten Kühler mit einem Gemisch von 20 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 30 Grm. concentrirter, mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Nach dreistündigem Sieden verschwand die letzte Spur Mesitylensäure von der Oberfläche. Das Sieden wurde hierauf noch weitere drei Stunden fortgesetzt, darauf die Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt und so lange abdestillirt, als das Destillat noch stark sauer reagirte. Durch Neutralisiren des Destillats mit kohlensaurem Baryum wurden 1,16 Grm. reinen essigsauren Baryts erhalten, entsprechend 0,514 Grm. Essigsäure, d. i. 43 pC. der angewandten Mesitylensäure. Aus dem mit Wasser wieder verdünnten Destillationsrückstand wurden durch Sammeln der nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle und wiederholtes Ausziehen der Lösung mit Aether noch 0,45 Grm. chemisch-reiner Trimesinsäure erhalten.

Trimesinsäure, $C_9H_6O_6$. — Zur Darstellung dieser Säure eignet sich am Besten die aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von heifsem Wasser erhaltene, der Benzoësäure gleichende Mesitylensäure. Die durch blofses Fällen der Salzlösungen dargestellte Säure hat die unangenehme Eigenschaft, dafs sie sich zu leichten Klümpchen zusammenballt, die auf der oxydirenden Lösung schwimmen, ohne davon benetzt zu werden. Dadurch wird die Oxydation verzögert und die Ausbeute an Trimesinsäure verringert. Man kocht nur, bis keine Mesitylensäure an der Oberfläche mehr wahrzunehmen ist, läfst dann wenigstens einen Tag stehen, sammelt die abgeschiedenen Krystalle, schüttelt die abfiltrirte Flüssigkeit wiederholt mit Aether, und vereinigt den nach Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand mit den zuerst gewonnenen Krystallen. Zur vollständigen Reinigung genügt es meistens, die so erhaltene Säure einmal aus wenig siedendem Wasser umzukrystallisiren. Ist sie aber noch mit schwefelsaurem Kalium verunreinigt, so stellt man das Baryumsalz dar, zersetzt dieses mit etwas heifser Salzsäure und krystallisirt die beim Erkalten sich abscheidende Säure aus Wasser um.

0,2066 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,3879 CO_2 = 0,10580 C und 0,0601 H_2O = 0,00668 H

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	51,43	51,21
H_6	6	2,86	3,23
O_6	96	45,71	—
	210	100,00.	

Die Trimesinsäure ist demnach nach der Formel $C_9H_6O_6$ zusammengesetzt; sie bildet sich aus der Mesitylensäure nach der Gleichung

$$C_9H_{10}O_2 + 6\,O = C_9H_6O_6 + 2\,H_2O.$$

Die Trimesinsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in ziemlich dicken, farblosen und durchsichtigen harten Prismen.

Sie ist in siedendem Wasser ziemlich leicht und auch in kaltem Wasser nicht unbeträchtlich löslich. In Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether ziemlich löslich. Sie zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bleibt sie lange Zeit ganz unverändert, und erst bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt sie sich ohne vorher zu schmelzen; im Glasröhrchen erhitzt beginnt sie bei einer jedenfalls über 300° liegenden Temperatur zu schmelzen, aber bevor noch die ganze Masse geschmolzen ist, verflüchtigt sie sich und sublimirt bei nur einigermafsen vorsichtigem Erhitzen in farblosen Nadeln, wie es scheint unzersetzt, jedenfalls ohne Abscheidung von Kohle.

Die Trimesinsäure ist eine starke dreibasische Säure.

Trimesinsaures Baryum, $Ba_3(C_9H_3O_6)_2$. — Dieses Salz ist besonders characteristisch, und sowohl zur Erkennung kleiner Mengen von Trimesinsäure, wie auch zur Reindarstellung und Trennung derselben von anderen Säuren sehr geeignet. Versetzt man nämlich die verdünnte schwach ammoniakalische Lösung der Trimesinsäure mit Chlorbaryumlösung, so erstarrt nach wenigen Augenblicken fast die ganze Flüssigkeit zu einem aus glänzenden, verhältnifsmäfsig grofsen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das Salz ist in kaltem Wasser fast vollständig unlöslich, in siedendem aufserordentlich schwer löslich. Aus der heifs gesättigten Lösung scheiden sich nach mehrtägigem Stehen wenige, aber gröfsere, prächtig glänzende Nadeln aus, die zu unregelmäfsig verästelten Aggregaten verwachsen sind. Das Salz ist so wenig löslich, dafs auch die freie Säure aus ihrer wässerigen Lösung durch Kochen mit kohlensaurem Baryum fast vollständig ausgefällt wird. Heifse überschüssige Salzsäure zersetzt das Salz leicht und beim Erkalten krystallisirt reine Trimesinsäure aus. Das Salz scheint bei 150° noch 1 Mol. Wasser zurückzuhalten, wenigstens pafst der in zwei von verschiedenen

Darstellungen herrührenden Proben gefundene Baryumgehalt nur für die Formel $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$.

I. 0,1875 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0,1552 $BaSO_4$ = 0,09126 Ba.

II. 0,1838 Grm. gaben 0,1520 $BaSO_4$ = 0,0894 Ba.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$2(C_9H_3O_6)$	414	49,11	—	—
Ba_3	411	48,75	48,67	48,63
H_2O	18	2,14	—	—
	843	100,00.		

Die Formel des wasserfreien Salzes verlangt 49,82 pC. Ba.

Trimesinsaures Silber, $Ag_3C_9H_3O_6$. — In der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure erzeugt salpetersaures Silber einen sehr voluminösen weifsen Niederschlag, der aber bald compacter wird. Das Salz ist in kaltem und heifsem Wasser unlöslich, verändert sich beim Kochen mit Wasser und beim Trocknen bei 100° nicht und färbt sich auch am Lichte nur äufserst langsam. Im bedeckten Tiegel erhitzt bläht es sich aufserordentlich auf und bildet eine den ganzen Tiegel erfüllende schwammige Masse, die beim Glühen an der Luft einen sehr lockeren Silberschwamm hinterläfst.

0,1526 Grm des bei 110° getrockneten Salzes hinterliefsen 0,0927 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_3O_6$	207	38,99	—
Ag_3	324	61,01	60,75
	531	100,00.	

Das ausführlichere Studium dieser interessanten Säure und ihrer Verbindungen behalte ich mir vor.

Das Mesitylen verhält sich, wie diese Versuche zeigen, in jeder Hinsicht so, wie die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, und zwar zeigt es genau das Verhalten, welches der Theorie nach dem Trimethylbenzol zukommt. Die Bildung der dreibasischen Trimesinsäure namentlich macht es unzweifelhaft, dafs das Mesitylen drei oxydirbare Methylatome enthält und demselben die Formel $C_6H_3(CH_3)_3$ zukommt. Ob aber dieses C_6H_3 ein Benzolrest ist, oder einem andern, vielleicht für sich nicht isolirbaren Kohlenwasserstoff angehört, mufs einstweilen unentschieden bleiben. Ich hoffe indefs durch die Fortsetzung meiner Versuche auch auf diese Frage eine Antwort zu erhalten. Einstweilen will ich nur daran erinnern, dafs Erlenmeyer *) bereits darauf aufmerksam gemacht hat, dafs die Definition der aromatischen Verbindungen, wie sie Kekulé ausgesprochen hat, wahrscheinlich zu eng gefafst sei. Die Bildung und das Verhalten des Mesitylens scheint in gewisser Hinsicht für Erlenmeyer's Ansichten zu sprechen. Es ist möglich, ja nach den oben (S. 131) mitgetheilten Beobachtungen wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Aceton zunächst Allylen entsteht:

$$C_3H_6O - H_2O = C_3H_4;$$

wenigstens hat die Bildung des Allylens unter diesen Umständen durchaus nichts Auffälliges, da man ja durch indirecte Entziehung des H_2O das Aceton leicht in Allylen umwandeln kann. Nimmt man nun an, wie die Versuche von Schorlemmer (diese Ann. CXXXIX, 249) es wahrscheinlich machen, dafs das Moleculargewicht der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sich unter dem Einflufs von concentrirter Schwefelsäure eben so verdoppeln und verdreifachen kann, wie es bei denen der Aethylenreihe nachgewiesen ist,

*) Diese Annalen CXXXVII, 327.

so erscheint das Mesitylen als Triallylen. Das Allylen aber mufs als Methylacetylen betrachtet werden und das Triallylen demnach drei Methylatome enthalten. Vielleicht gelingt es, wenn diese Annahme sich bestätigen sollte, auch unter den Nebenproducten bei der Mesitylendarstellung einen Kohlenwasserstoff C_6H_8, ein Diallylen, aufzufinden. Jedenfalls kann es nicht in Zweifel gezogen werden, dafs das Mesitylen von dem Cumol des Steinkohlentheers ganz verschieden ist. Letzteres liefert nach den Versuchen von Hirzel und Beilstein *) bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die mit der Mesitylensäure isomerische Xylylsäure, welche trotz mancher Aehnlichkeit doch vollständig verschieden von der Mesitylensäure ist. Diese Verschiedenheit zeigt sich am Auffälligsten bei der weiteren Oxydation beider Säuren. Bei der Xylylsäure hält die Oxydation inne, sobald das zweite Methylatom oxydirt ist, und es entsteht nur die der Terephtalsäure homologe und derselben in fast allen Eigenschaften gleichende zweibasische Säure. Bei der Mesitylensäure dagegen erstreckt sich die Oxydation sofort auf die beiden noch vorhandenen Methylatome, und von der selbst nur vorübergehenden Bildung einer zweibasischen Säure konnte durchaus Nichts wahrgenommen werden. Von Kekulé's aus Xylol dargestellter Xylylsäure **), welche sich übrigens wohl bei weiterer Untersuchung als identisch mit der Säure von Hirzel und Beilstein erweisen wird, unterscheidet sich die Mesitylensäure ebenfalls durch ihren um 44° höher liegenden Schmelzpunkt. Es braucht ferner wohl kaum bemerkt zu werden, dafs die Mesitylensäure auch von Erlenmeyer's gleich zusammengesetzter Homotoluylsäure ganz verschieden ist, und dafs, wenn man die Xylylsäure mit

*) Zeitschr. f. Chem., N. F., II, 503.

**) Diese Annalen CXXXVII, 185.

Kekulé für Dimethylphenylameisensäure hält, sie überhaupt keine von den vier nach Kekulé und Erlenmeyer *theoretisch* möglichen Säuren $C_9H_{10}O_2$ ist. Trotzdem aber glaube ich, dafs man nicht berechtigt ist, einer wie mir scheint auf sehr künstlicher Basis ruhenden Theorie und Definition zu lieb, einer Säure, welche von der Benzoësäure im Aeufsern nicht zu unterscheiden ist und welche vollständig das Verhalten der Homologen der Benzoësäure zeigt, ihren Platz unter den aromatischen Verbindungen streitig zu machen.

Weitere Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, werden voraussichtlich die Frage über die Constitution des Mesitylens der Entscheidung noch näher bringen.

Schliefslich mufs ich noch erwähnen, dafs bei dem ersten Theil dieser Untersuchung, namentlich bei der Darstellung des Mesitylens und der Untersuchung der Nitro- und Amidoderivate, Herr Dr. F. Grebe mir eine sehr werthvolle Hülfe geleistet hat, für welche ich demselben zu grofsem Danke verpflichtet bin.

Göttingen, den 2. October 1866.

Nachträgliche Bemerkung zu der Abhandlung: Ueber das Ditolyl, eine neue, mit dem Dibenzyl isomerische Verbindung;

von *Demselben.*

Bei der Zersetzung des Monobromtoluols durch metallisches Natrium *) erhielt ich neben dem flüssigen Ditolyl eine

*) Diese Annalen CXXXIX, 178.

kleine Menge eines höher siedenden festen Kohlenwasserstoffs, den ich für Dibenzyl hielt, weil er so, wie er sich aus dem Ditolyl beim Erkalten abschied, im Aeufseren die allergröfste Aehnlichkeit mit dem aus Alkohol krystallisirten Dibenzyl zeigte. Bei näherer Untersuchung erwies er sich indefs als verschieden davon. Er krystallisirt aus Alkohol nicht in den für das Dibenzyl so characteristischen langen Spiefsen, sondern in grofsen dünnen Tafeln, welche bei rascher Abscheidung grofse Neigung haben, sich, ähnlich wie die blätterigen Siliciumkrystalle, an einander zu reihen und dann wie lange Nadeln mit gezackten Rändern erscheinen. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung bilden sich kleine, aber prachtvoll ausgebildete, von einander isolirte Krystalle. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 119°,5. Alle diese Eigenschaften stimmen vollständig mit denen überein, welche Laurent vom *Stilben* und Märcker (diese Annalen CXXXVI, 93) von dem, mit dem Stilben unzweifelhaft identischen, sogenannten *Tolulylen* angaben, und die folgende Analyse zeigt, dafs der Körper auch die Zusammensetzung des Stilbens hat.

0,1818 Grm. gaben 0,6205 CO_2 = 0,16923 C und 0,1136 H_2O = 0,01262 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	93,33	93,08
H_{12}	12	6,67	6,94
	180	100,00.	

Es bildet sich demnach bei der Einwirkung von Natrium auf Monobromtoluol nur Ditolyl, aber kein Dibenzyl, und das gleichzeitig in verhältnifsmäfsig geringer Menge entstehende Stilben verdankt seinen Ursprung einer secundären Zersetzung des Bromtoluols nach der Gleichung

$$4\,C_7H_7Br + 4\,Na = C_{14}H_{12} + 2\,C_7H_8 + 4\,NaBr.$$

Göttingen, den 17. August 1866.

Ueber einige neue, durch Synthese dargestellte Kohlenwasserstoffe;

von *Carl Bigot* und *Rudolph Fittig.*

Die nachfolgenden Versuche sind von uns wesentlich in der Absicht angestellt worden, um die gesetzmäfsigen Beziehungen, welche der Eine von uns früher aus der Untersuchung der durch Synthese dargestellten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe folgerte, an neuen Kohlenwasserstoffen zu prüfen und um einige frühere Beobachtungen zu ergänzen.

1. *Amyl-Benzol.*

Wir haben diesen Kohlenwasserstoff von Neuem dargestellt und die früher angegebenen physikalischen Eigenschaften desselben in jeder Hinsicht bestätigt gefunden. Der Siedepunkt desselben liegt bei 193° *).

*) In der Abhandlung von Tollens und mir (diese Annalen CXXXI, 303) ist der Siedepunkt des Amyl-Benzols zuerst (S. 313) zu 193°, später aber (S. 314) irrig zu 195° angegeben. Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dafs alle in dieser Arbeit und in den früheren Abhandlungen über diese Kohlenwasserstoffe angegebenen Siedepunkte nicht corrigirt sind. Die Destillation der Kohlenwasserstoffe und die Bestimmung des Siedepunktes wurden entweder in einer ziemlich weiten Röhre vorgenommen, an der unten eine gröfsere Kugel und in deren Mitte ein engeres Glasrohr angeblasen war, welches durch einen kleinen Glaskühler hindurchging, oder in einer Kochflasche mit der Vorrichtung von Wurtz, jedoch ohne die nachtheilige kugelige Erweiterung derselben. Die Quecksilberkugel des Thermometers befand sich stets etwas unter der Einmündungsstelle der die Dämpfe ableitenden Glasröhre. Alle Siedepunkte sind indefs mit demselben Thermometer bestimmt, welches sich bei wiederholter Prüfung als sehr genau erwies.

Fittig.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Amyl-Benzol wurde von Tollens und dem Einen von uns eine flüssige Verbindung erhalten, in der sich allmälig einzelne Krystalle bildeten. Um diese krystallinische Verbindung zu erhalten, mischten wir das Amyl-Benzol unter guter Abkühlung mit 2 Mol. Brom, und erhitzten, nachdem die Einwirkung in der Kälte aufgehört hatte, das Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°, bis Entfärbung eintrat. Beim Erkalten erstarrte der Röhreninhalt zu einem Brei von Krystallen, welche mit Wasser und Natronlauge gewaschen, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und darauf analysirt wurden.

I. 0,2022 Grm. gaben 0,2955 AgBr = 0,12574 Br.

II. 0,1990 Grm. gaben 0,2523 $C O_2$ = 0,0688 C und 0,06285 H_2O = 0,00698 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	34,29	—	34,57
H_{13}	13	3,38	—	3,51
Br_3	240	62,33	62,18	—
	385	100,00.		

Diese Verbindung ist demnach *Tribromamyl-Benzol*, $C_{11}H_{13}Br_3$. Sie krystallisirt in schönen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, die in heifsem Alkohol leicht, in kaltem nur wenig löslich sind. Sie schmilzt bei 140° und zersetzt sich schon, wenn sie nur wenige Grade über diese Temperatur erhitzt wird. — Die Bildung der Tribromverbindung ist sehr auffällig, da doch nur 2 Mol. Brom angewandt wurden. Die Neigung des Kohlenwasserstoffs, in diese Verbindung überzugehen, scheint sehr grofs zu sein; denn da die alkoholische Lösung, aus welcher sie auskrystallisirt war, keine andere krystallinische Verbindung mehr enthielt, sondern beim Verdunsten Anfangs noch etwas Tribromverbindung und dann

ein flüssiges, in der Kälte nicht erstarrendes schweres Oel lieferte, so müssen auch die Krystalle, welche Tollens und der Eine von uns bei Anwendung von nur Einem Mol. Brom erhielten, aus dieser Verbindung bestanden haben. Wir haben das aus der Mutterlauge sich abscheidende Oel nicht analysirt, weil wir es nicht vollständig frei von der Tribromverbindung erhalten konnten; es kann indefs wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dafs dasselbe die Monobromverbindung war und dafs der Kohlenwasserstoff demnach mit 2 Mol. Brom nicht, wie man vermuthen sollte, Dibromamylbenzol, sondern ein Gemisch von Tri- und Monobromamylbenzol liefert.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure unter sehr starker Abkühlung wurde früher die flüssige Mononitroverbindung des Amyl-Benzols erhalten. Diese geht schon bei gelindem Erwärmen oder bei längerem Stehen ihrer Lösung in Salpetersäure äufserst leicht in die ebenfalls flüssige Dinitroverbindung über. In der Hoffnung, eine krystallisirende Trinitroverbindung zu erhalten, liefsen wir ein Gemisch von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure lange Zeit bei gelinder Wärme auf den Kohlenwasserstoff einwirken. Unsere Erwartung traf indefs nicht ein. Die Nitroverbindung blieb dickölig; nur nach sehr langer Einwirkung ging sie in ein festes, in kohlensauren Alkalien leicht lösliches Oxydationsproduct über, welches wir aus Mangel an Material nicht näher untersucht haben.

2. *Amyl-Toluol.*

Die Darstellung geschah im Allgemeinen auf die aus früheren Abhandlungen bekannte Weise, nur mit der kleinen Abänderung, dafs wir das abgewogene Natrium zunächst in den als Verdünnungsmittel dienenden Aether brachten, und

erst nach längerer Zeit, wenn jede Entwickelung von Wasserstoff aufgehört hatte, das gut entwässerte Gemisch von Bromtoluol und Bromamyl hinzufügten. Diese Abänderung erwies sich als äufserst praktisch, denn beim Zerschneiden des Natriums schlägt sich auf dieses stets Wasser aus der Luft nieder, in Folge davon es selbst in einem absolut wasserfreien Kohlenwasserstoff längere Zeit Wasserstoff entwickelt. Dieser Wasserstoff aber ist in hohem Grade nachtheilig, weil er die Regenerirung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs veranlafst. Verfährt man indefs wie oben angegeben, so wird diese Rückbildung sehr eingeschränkt, aber ganz vermeiden läfst sie sich auch auf diese Weise nicht. Die Ausbeute an Amyl-Toluol ist, bei sorgfältigem Arbeiten und namentlich bei sehr guter Abkühlung von aufsen, sehr beträchtlich. Durch 2–3malige fractionirte Destillation läfst es sich leicht vollständig rein erhalten.

I. 0,2579 Grm. gaben 0,83645 $C\Theta_2$ = 0,22812 C und 0,2555 $H_2\Theta$ = 0,02840 H.

II. 0,1732 Grm. gaben 0,5624 $C\Theta_2$ = 0,1534 C und 0,1755 $H_2\Theta$ = 0,0195 H.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	88,89	88,55	88,57
H_{18}	18	11,11	11,01	11,26
	162	100,00.		

Das *Amyl-Toluol*, $C_{12}H_{18} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, der nicht dem des Benzols und Toluols, wohl aber dem des Amyl-Benzols ähnlich ist. Es siedet constant bei 213°, wird bei — 20° nicht fest und hat bei 9° das spec. Gewicht 0,8643.

Bringt man den Kohlenwasserstoff in sehr kleinen Portionen in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure, so findet jedesmal eine sehr heftige Reaction statt. Läfst man diese

vorübergehen und wartet mit dem erneuerten Zusatz von Kohlenwasserstoff immer bis die Anfangs dunkelbraune Flüssigkeit wieder heller geworden ist, so erhält man schliefslich eine klare Lösung, die in Wasser gegossen eine gelblich gefärbte ölige Verbindung fallen läfst. Da diese Nitroverbindung nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte, wurde sie nur anhaltend mit Wasser gewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet und darauf analysirt.

I. 0,1934 Grm. gaben 0,4082 CO_2 = 0,1113 C und 0,1145 H_2O = 0,0127 H.

II. 0,2375 Grm. gaben 0,5067 CO_2 = 0,1382 C und 0,1252 H_2O = 0,0150 H.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	57,14	57,55	58,15
H_{16}	16	6,35	6,57	6,32
N_2	28	11,11	—	—
O_4	64	25,40	—	—
	252	100,00.		

Diese Analysen lassen keinen Zweifel, dafs die Verbindung das *Dinitroamyl-Toluol*, $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$, ist. Die Neigung des Kohlenwasserstoffs, schon in der Kälte 2 Atome Untersalpetersäure zu fixiren, ist demnach noch gröfser als beim Amyl-Benzol.

Das Dinitroamyl-Toluol ist ein dickflüssiges, gelbes, durchsichtiges Liquidum, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Eine feste Trinitroverbindung konnten wir eben so wenig wie beim Amyl-Benzol erhalten. Die in gelindem Sieden erhaltene Lösung des Kohlenwasserstoffs in dem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure schied lange Zeit, wenn Proben davon in Wasser gegossen wurden, nur ein Oel ab, welches beim Erkalten nicht erstarrte; erst als wir nach mehrstündiger Behandlung die ganze

Lösung erkalten liefsen, setzten sich daraus blätterige Krystalle ab, die sich aber nach dem Waschen mit Wasser in kohlensaurem Natron mit der gröfsten Leichtigkeit auflösten und demnach nicht die gewünschte Trinitroverbindung, sondern ein Oxydationsproduct waren, welches aus zwei verschiedenen Nitrosäuren bestand, von denen die eine in Wasser sehr wenig löslich war und aus der heifsen Lösung in gelben Prismen krystallisirte, während die andere, viel leichter lösliche, sich erst bei starker Concentration der von den Prismen getrennten Mutterlauge in kleinen warzigen, fast farblosen Krystallen abschied. Beide Säuren waren in kaltem Alkohol fast in jedem Verhältnifs löslich. Terephtalsäure hatte sich demnach nicht gebildet.

Brom wirkt ziemlich energisch auf das Amyl-Toluol ein. Eine Portion des Kohlenwasserstoffs wurde unter Abkühlung allmälig mit 2 Mol. Brom zusammengebracht und das Gemisch dann in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° bis zur Entfärbung erhitzt. Da die gebildete Bromverbindung beim Erkalten flüssig blieb und ein Versuch ergab, dafs sie auch keine krystallisirbare Verbindung gelöst enthielt, erhitzten wir sie von Neuem mit 2 Mol. Brom auf 100° bis zur Entfärbung. Die so erhaltene Verbindung war nach dem Waschen mit Wasser und Natronlauge eine sehr dickflüssige fadenziehende Masse, die sich in sehr vielem heifsem Alkohol löste, beim Erkalten aber wieder in derselben unerquicklichen Form abschied. Beim Erhitzen für sich wurde sie bei 60° dünnflüssig und bei bedeutend erhöhter Temperatur fand Zersetzung statt. Wir haben die durch Lösen in Alkohol so weit wie möglich gereinigte Verbindung analysirt.

0,2968 Grm. gaben 0,4182 AgBr = 0,1780 Br.

	Berechnet		Gefunden
$C_{12}H_{15}^{*}$	159	39,85	—
Br_3	240	60,15	60,03
	399	100,00.	

Die Verbindung hatte demnach die Zusammensetzung des *Tribromamyl-Toluols.* Wir haben sie, in der Hoffnung ein besser characterisirtes Derivat zu erhalten, nochmals mit 1 Mol. Brom zusammengebracht, aber jetzt trat selbst nach sehr langem Erhitzen des Gemisches auf 100° keine Entfärbung mehr ein.

In rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff leicht, unter Bildung von *Amyl-Toluolschwefelsäure,* $C_{12}H_{17}SO_3$. Das *Baryumsalz* dieser Säure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Beim Verdunsten über Schwefelsäure schieden diese Lösungen keine Krystalle ab, sondern trockneten zu einer gummiartigen Masse ein, die an der Luft zerflofs. Aus diesem Salze wurde durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kalium das *Kaliumsalz* dargestellt. Auch dieses ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und konnte ebenfalls nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

0,157 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0539 K_2SO_4 = 0,02416 K.

	Berechnet		Gefunden
$C_{12}H_{17}SO_3$	241	86,07	—
K	39	13,93	13,81
	280	100,00.	

Verhalten des Amyl-Toluols bei der Oxydation. — Beim Kochen des Amyl-Toluols mit einem Gemisch von 30 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 45 Grm. concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, bildeten sich schon nach kurzer Zeit an der Wand des Gefäfses kleine weifse Blättchen einer festen Säure; doch war nach achttägigem Kochen der Kohlenwasserstoff noch nicht vollständig verschwunden. Die Oxydation verläuft demnach eben so langsam wie beim

Amyl-Benzol. Um die entstandene Säure von etwa gebildeten intermediären Oxydationsproducten zu befreien, wurde darauf der unzersetzte Rest des Kohlenwasserstoffs abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit für sich noch längere Zeit im Sieden erhalten. Die nach dem Erkalten abgeschiedene und durch Lösen in kohlensaurem Natron, Ausfällen mit Salzsäure und Waschen mit siedendem Wasser gereinigte Säure besafs alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der *Terephtalsäure.*

0,1720 Grm. gaben 0,3632 CO_2 = 0,0991 C und 0,0580 H_2O = 0,0064 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	57,61
H_6	6	3,62	3,72
O_4	64	38,55	—
	166	100,00.	

Dieses Verhalten des Kohlenwasserstoffs ist eine neue directe Bestätigung des von dem Einen von uns entdeckten Gesetzes in Betreff der Producte, welche die Benzolkohlenwasserstoffe bei ihrer Oxydation liefern (siehe diese Annalen CXXXVI, 318). Da in dem Amyl-Toluol zwei Wasserstoffatome des Benzols durch Alkoholradicale ersetzt sind, so giebt es dasselbe Product, wie das Methyl- und Aethyl-Toluol, d. i. Terephtalsäure, und alle Kohlenstoffatome des Amyls mit Ausnahme des einen, direct in das Benzol eingetretenen, spalten sich ab.

Um zu erfahren, was aus dem sich abspaltenden Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Oxydation wird, haben wir das Gemisch nach beendigter Oxydation mit Wasser verdünnt und so lange abdestillirt, bis das Destillat nur noch schwach sauer reagirte. Durch Neutralisiren des stark sauren Destillats mit kohlensaurem Baryum und Verdunsten wurde ein leicht lösliches Baryumsalz erhalten, welches durch genaues

Ausfällen mit schwefelsaurem Natrium in das Natriumsalz verwandelt wurde. Dieses besafs alle Eigenschaften des essigsauren Natriums, war in Wasser und Alkohol leicht löslich und gab die characteristischen Reactionen der Essigsäure. Da das Natriumsalz aber möglicher Weise aufser Essigsäure noch eine andere homologe Säure enthalten konnte, stellten wir daraus durch Ausfällen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz dar, krystallisirten dieses aus heifsem Wasser um und analysirten es.

I. 0,1618 Grm. gaben 0,1041 Ag.

II. 0,1434 Grm. gaben 0,0922 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_2H_3O_2$	59	35,33	—	—
Ag	108	64,67	64,41	64,30
	167	100,00.		

Das Salz war demnach reines essigsaures Silber.

Bei der Oxydation des Amyl-Toluols entstehen also nur Terephtalsäure, Essigsäure und Wasser und man kann den stattfindenden Procefs ausdrücken durch die Gleichung

$$C_6H_4\left|\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right. + 10\,O = C_6H_4\left|\begin{matrix}CHO_2\\CHO_2\end{matrix}\right. + 2\,C_2H_4O_2 + 2\,H_2O.$$

Vielleicht verbrennt indefs ein Theil des Kohlenstoffs auch vollständig zu Kohlensäure.

3. *Amyl-Xylol.*

Der Kohlenwasserstoff wurde genau so wie der vorher beschriebene dargestellt und von dem in nicht unbeträchtlicher Menge *) regenerirten Xylol durch fractionirte Destil-

*) Wiederholt habe ich die Beobachtung gemacht, dafs die Quantität, in welcher bei diesen synthetischen Versuchen der ursprüngliche Kohlenwasserstoff wieder auftritt, bedeutend zunimmt, je höher man in die homologe Reihe aufsteigt. Beim Brombenzol läfst

lation getrennt. Die Analyse des constant siedenden Productes ergab die Formel $C_{13}H_{20} = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$.

I. 0,228 Grm. gaben 0,7414 CO_2 = 0,2022 C und 0,243 H_2O = 0,0270 H.

II. 0,284 Grm. gaben 0,9181 CO_2 = 0,2504 C und 0,2868 H_2O = 0,0319 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{13}	156	88,64	88,68	88,17
H_{20}	20	11,36	11,84	11,23
	176	100,00.		

Das Amyl-Xylol ist eine farblose, dem Amyl-Benzol und Amyl-Toluol sehr ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 232–233° constant siedet und deren spec. Gewicht bei 9° = 0,8951 gefunden wurde.

In seinem chemischen Verhalten gleicht das Amyl-Xylol vollständig dem Amyl-Toluol. Es ist uns nicht gelungen, Derivate desselben darzustellen, die durch Krystallisationsfähigkeit oder andere physikalische Eigenschaften gut characterisirt sind. Rauchende Salpetersäure allein, wie ein Gemisch dieser Säure mit concentrirter Schwefelsäure, liefern in der Kälte gelbe, dickflüssige, nicht destillirbare Nitroverbindungen. Bei längerer Digestion in der Wärme entstehen gelbbraune, in Wasser lösliche Nitrosäuren.

Rauchende Schwefelsäure löst das Amyl-Xylol beim Umschütteln leicht auf. Das *Baryumsalz* der entstehenden *Amyl-Xylolschwefelsäure* ist in Wasser und Alkohol sehr

---

sich durch sehr vorsichtiges Arbeiten die Rückbildung von Benzol fast ganz vermeiden, beim Bromtoluol ist dieses auf keine Weise mehr möglich, und beim Bromxylol wird stets eine sehr beträchtliche Quantität von Xylol regenerirt.

F.

leicht löslich und konnte auf keine Weise gut krystallisirt erhalten werden. Selbst beim freiwilligen Verdunsten neben Schwefelsäure hinterliefs die Lösung nur eine gummiartige Masse. Das *Kaliumsalz* ist gleichfalls in Wasser und Alkohol aufserordentlich leicht löslich und krystallisirt nicht aus diesen Lösungen.

0,2415 Grm. des durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltenen und bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,0745 K_2SO_4 = 0,0334 K.

	berechnet		gefunden
$C_{18}H_{19}SO_3$	255	86,73	—
K	39	13,27	13,83
	294	100,00.	

Brom wirkt auf das Amyl-Xylol schon in der Kälte lebhaft ein. Ein durch allmäligen Zusatz von Brom bereitetes Gemisch von 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs mit 2 Mol. Brom schied in der Kälte nichts Krystallinisches ab und entfärbte sich nicht vollständig. Beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° trat rasch Entfärbung ein unter Bildung eines dicken Oeles, aus dem durch Lösen in vielem Alkohol und langsames Verdunsten keine Spur eines krystallinischen Productes erhalten werden konnte. In der Hoffnung, ein besser characterisirtes Derivat zu erzielen, brachten wir diese flüssige Bromverbindung nochmals mit 2 Mol. Brom zusammen und erhitzten Anfangs wieder auf 100°; da aber bei dieser Temperatur selbst nach mehreren Tagen keine Entfärbung eintrat, steigerten wir die Hitze auf 130°. Jetzt verschwand das freie Brom rasch, aber unter Abscheidung von viel Kohle und Zerstörung der ganzen Masse.

Wir haben noch einige andere synthetische Versuche ausgeführt, deren wir indefs nur kurz Erwähnung thun wollen, weil sie das gewünschte Resultat nicht ergeben haben.

Das Styrol unterscheidet sich vom Xylol und Aethylbenzol nur durch den Mindergehalt von 2H; es kann betrachtet werden als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom durch C_2H_3 ersetzt ist. Wir hofften einen mit dem Styrol homologen Kohlenwasserstoff durch Einführung von Allyl in das Benzol zu erhalten und brachten zu dem Zweck ein mit Aether verdünntes Gemisch von Brombenzol und Jodallyl mit überschüssigem Natrium zusammen. Die Zersetzung verlief langsam und ruhig, aber das Destillat enthielt kein Allylbenzol, sondern Diallyl (der im Wasserbade abdestillirte Aether besafs den characteristischen Geruch des Diallyls), regenerirtes Benzol und eine beträchtliche Quantität von Diphenyl. Jede der beiden Verbindungen hatte sich demnach so zersetzt, als ob sie allein vorhanden gewesen wäre. Es ist möglich, dafs unter gewissen Verhältnissen ein günstigeres Resultat erzielt wird. Wir haben den Versuch nicht wiederholt, weil die Darstellung von absolut reinem, von Isopropyljodür völlig freiem Jodallyl sehr schwierig ist. Bei kleinen Mengen läfst sich die von Linnemann vorgeschlagene Reinigungsmethode des Jodallyls sehr gut anwenden, aber sie ist unbrauchbar, wenn es sich um die Darstellung einer gröfseren Quantität handelt, weil die Quecksilberverbindung in heifsem Alkohol zu schwierig löslich ist und sich in feuchtem Zustande sehr leicht, selbst im Dunkeln zersetzt.

Bei allen bisher beschriebenen synthetischen Versuchen trat das Alkoholradical der Aethylreihe direct in den Benzolkern ein, weil das Brom im Bromtoluol und Bromxylol Wasserstoff des Benzolrestes substituirt. So entstanden aus dem Bromtoluol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}$ das Dimethylbenzol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, das Aethyl-Methylbenzol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$ u. s. w. Wenn aber das Brom, wie im Benzylbromid $C_6H_5(CH_2Br)$, Wasserstoff ersetzt,

der dem Alkoholradical der Aethylreihe angehört, so werden durch die Einführung anderer Alkoholradicale an die Stelle des Broms Kohlenwasserstoffe entstehen müssen, die von den eben erwähnten verschieden sind. Durch Einführung von Methyl mufs $C_6H_5(CH_2, CH_3)$, d. i. Aethyl-Benzol, durch Einführung von Aethyl $C_6H_5(CH_2, C_2H_5)$, d. i. Propyl-Benzol entstehen, welch letzteres nach den Ansichten, die der Eine von uns früher dargelegt hat, wahrscheinlich identisch mit dem Cumol aus der Cuminsäure ist. Es wurde schon früher (diese Ann. CXXXVI, 319) eines Versuches erwähnt, bei welchem ein Gemisch von Chlorbenzyl und Jodmethyl durch Natrium zersetzt wurde. Die Reaction verlief aber so ungleichmäfsig, dafs wir gar keinen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_8H_{10} erhielten. Nicht glücklicher waren wir jetzt, als wir statt des Jodmethyls Bromäthyl anwandten. Das Product der Zersetzung enthielt Dibenzyl, eine sehr grofse Quantität von regenerirtem Toluol, aber nur Spuren einer zwischen 120 und 200° siedenden Verbindung. Die Ursache, dafs diese Versuche scheiterten, liegt augenscheinlich darin, dafs das Chlorbenzyl in der Kälte vom Natrium nur äufserst langsam angegriffen wird und deshalb keine gleichzeitige Zersetzung der beiden Verbindungen stattfindet. Vielleicht eignet sich das Benzylbromid besser zu diesen Versuchen.

Göttingen, den 29. August 1866.

Ueber die Polymeren des Acetylens;

von *M. Berthelot.*

Erster Theil: Synthese des Benzins *).

Die meisten organischen Verbindungen lassen sich in zwei fundamentale Reihen gruppiren: die Reihe der fetten Substanzen, in welchen das Gewicht des Kohlenstoffs genau oder annähernd das Sechsfache von dem des Wasserstoffs ist, und die Reihe der aromatischen Substanzen, in welchen das Gewicht des Kohlenstoffs im Vergleich zu dem des Wasserstoffs genau oder annähernd doppelt so grofs ist, wie in den ersteren. Ohne auf dieser Beziehung hier beharren zu wollen, begnüge ich mich daran zu erinnern, dafs die aromatische Reihe die meisten natürlich vorkommenden flüchtigen Oele und die von ihnen sich ableitenden Säuren umfafst, die Phenole und die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, das Anilin und wahrscheinlich eine grofse Zahl der therapeutisch wichtigen Alkaloïde und der Farbstoffe, endlich auch die näheren Bestandtheile fast aller Balsame, Harze, Erdharze u. s. w. Nun lassen sich alle diese Verbindungen theoretisch, und in vielen Fällen sogar experimental, an das Benzin anknüpfen; das Benzin ist gewissermafsen der Schlufsstein des ganzen aromatischen Gebäudes. Darin spricht sich aus, welche Wichtigkeit der Synthese des Benzins zukommt; auch habe ich unausgesetzt die Untersuchung dieser Bildung verfolgt.

Schon im Beginne meiner Arbeiten, 1851, habe ich gezeigt, dafs das Benzin bei der Einwirkung der Hitze auf den Alkohol entsteht. Als ich dann den Alkohol aus ölbildendem Gas und das letztere aus seinen Elementen dar-

*) Compt. rend. LXIII, 479.

stellte, war die künstliche Darstellung des Benzins aus Kohlenstoff und Wasserstoff experimental nachgewiesen. Aber diese Verbindung wurde auf diese Art unter verwickelten Umständen erhalten, welche auf die Constitution derselben weiter kein Licht warfen.

Indessen führten mich meine Untersuchungen über das Acetylen bald zu der Ansicht, dafs dieser Kohlenwasserstoff der wahre Erzeuger des Benzins sein müsse. Das Acetylen zeigt nämlich das Gewichtsverhältnifs zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff, auf welches als der aromatischen Reihe eigen ich oben hingewiesen habe. Mehr noch: Das Acetylen und das Benzin bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff genau nach demselben Verhältnifs; nur die Condensation ist verschieden, denn 1 Liter Benzindampf enthält ebensoviel von den Elementen in sich, wie 3 Liter Acetylengas: $C_{12}H_6 = 3\,C_4H_2$.

Ich habe eine erste Bestätigung dieser theoretischen Ansicht kennen gelehrt in der vergleichenden Untersuchung, wie das Chloroform und das Bromoform durch Kupfer bei Rothglühhitze zersetzt werden *). Die Zersetzung des Chloroforms giebt nämlich durch eine regelmäfsige Reaction Acetylen:

$$2\,C_2HCl_3 + 6\,Cu_2 = C_4H_2 + 6\,Cu_2Cl,$$

während die des Bromoforms eine gewisse Menge Benzin entstehen läfst:

$$3\,(2\,C_2HBr_3 + 6\,Cu_2) = C_{12}H_6 + 3\,(6\,Cu_2Br).$$

Das Benzin scheint also hier durch eine Condensation des im Entstehungszustande befindlichen Acetylens zu entstehen. Doch scheint dieser Versuch, obgleich er bereits vor mehreren Jahren veröffentlicht wurde, die Aufmerksamkeit der Chemiker nicht auf sich gezogen zu haben.

---

*) Leçons sur les méthodes générales de synthèse (1864), p. 309.

Die vorliegende Abhandlung wird, wie ich hoffe, die Beweisführung für die Synthese des Benzins und seine wahre Constitution vervollständigen. Ich werde nämlich nachweisen, dafs das Benzin direct und in grofser Menge durch die Condensation des freien Acetylens erhalten werden kann.

Wenn das Acetylen in einer gekrümmten Glocke bis zu einer der Schmelzhitze des Glases sich nähernden Temperatur erhitzt wird, so wandelt es sich allmälig in ihm polymere Substanzen um; ich habe bereits einen derartigen Versuch vor einigen Monaten beschrieben *). Ich habe ihn wiederholt und die Producte zusammenkommen lassen, damit ich eine eingehendere Untersuchung derselben anstellen könne. Zuletzt, und nach einer langwierigen Reihe methodischer Manipulationen, habe ich eine genügende Menge einer gelblichen Flüssigkeit erhalten, welche ich der fractionirten Destillation unterworfen habe. Ich habe eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen abgeschieden, die mit dem Acetylen polymer sind (Benzin, Styrolen, fluorescirende Kohlenwasserstoffe, Reten **). Zunächst will ich nur von dem Benzin sprechen, dem wichtigsten und am Reichlichsten auftretenden von diesen Kohlenwasserstoffen, und in einem zweiten Theile dieser Abhandlung auf die anderen zurückkommen.

Das Benzin bildet fast die Hälfte von der Gesammtmenge des Productes. Ich habe es als solches durch die folgenden Eigenschaften nachgewiesen:

1) Siedepunkt bei ungefähr 80°; 2) Geruch; 3) Unveränderlichkeit bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure; 4) die Flüssigkeit wird, nachdem sie mit dieser Säure in Berührung war, durch Jod nicht verändert, und Brom wirkt

*) Compt. rend. LXII, 905; diese Annalen CXXXIX, 272.

**) Es ist aufserdem auch eine kleine Menge Naphtalin und wahrscheinlich auch Diacetylen vorhanden.

nicht sofort darauf ein; 5) in eine Atmosphäre von Chlor im directen Sonnenschein gebracht, bildete die Flüssigkeit rasch die von Mitscherlich entdeckte Verbindung $C_{12}H_6Cl_6$, eine krystallinische, ganz characteristische Verbindung; 6) rauchende Salpetersäure löst die Flüssigkeit in der Kälte vollständig und wandelt sie in Nitrobenzin um, eine flüssige, in Aether vollständig lösliche, eigenthümlich nach bitteren Mandeln riechende Verbindung; 7) dieses Nitrobenzin wurde mittelst Eisen und Essigsäure zu Anilin umgewandelt; 8) das Anilin wurde endlich durch die Einwirkung von Chlorkalk zu einer wohlbekannten, ganz characteristischen, blauen Verbindung umgewandelt.

Die Bildung von Nitrobenzin, Anilin und der blaugefärbten Verbindung sind so empfindliche Reactionen, dafs man mittelst ihrer noch die Umwandlung des Acetylens zu Benzin nachweisen kann, wenn man auch nur mit 30 oder selbst mit nur 10 Cubikcentimetern (12 Milligrm.) Acetylen operirt; was es möglich macht, diese wichtige Thatsache durch einen Vorlesungsversuch zu demonstriren.

Diese Thatsachen erklären, wefshalb die Bildung des Benzins und die des Acetylens bei der Einwirkung von Rothglühhitze auf die organischen Substanzen immer gleichzeitig vor sich gehen. Es ist diefs in solchem Grade der Fall, dafs das bei hoher Temperatur dargestellte Acetylen, selbst nachdem es durch die Kupferverbindung hindurchgegangen ist, immer noch Spuren von Benzin zurückhält. Man braucht nur 1 Liter von diesem Gas mit 3 oder 4 Cubikcentimetern rauchender Salpetersäure zu schütteln, um eine merkliche Menge Nitrobenzin zu erhalten, das in Anilin umgewandelt werden kann u. s. w. Aber die Menge des Nitrobenzins ist nur sehr gering; denn der Versuch gelingt nicht, wenn man weniger als $^1/_4$ Liter Acetylen anwendet. Das Nitrobenzin wird wirklich durch das Benzin, welches

präexistirte, gebildet; denn wenn das Acetylen nach der Behandlung mit Salpetersäure abermals mittelst ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefällt und aus diesem Niederschlag wieder frei gemacht wird, so liefert es keine Spur mehr von Nitrobenzin. Ich habe es für nützlich gehalten, mit so gereinigtem Acetylen die Synthese des Benzins zu wiederholen; sie gelang genau so, wie mit dem ursprünglichen Acetylen.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs das Benzin *Triacetylen* ist. Es kann durch directe Condensation des Acetylens erhalten werden; nun aber habe ich das Acetylen durch die directe Verbindung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs dargestellt. Die Synthese des Benzins aus den Elementen desselben resultirt also aus zwei getrennten Versuchen, welche unter sich durch eine theoretische Betrachtung verknüpft sind. Um diese Synthese, und damit die von mir bei den derartigen Untersuchungen stets befolgte Methode mit ganzer Beweiskraft sich zeigen zu lassen, glaubte ich, für die zwei Versuche einen experimentalen Verband herstellen zu müssen. Zu dem Ende habe ich Acetylen durch die directe Vereinigung von reinem Kohlenstoff und reinem Wasserstoff dargestellt; ich habe es in Form der Kupferverbindung des Acetylens aufgesammelt, daraus wieder im freien Zustand abgeschieden und der Einwirkung der Hitze unterworfen. Es verhielt sich genau wie das zu den vorhergehenden Versuchen verwendete Acetylen und gab Benzin, welches ich in der oben angegebenen Weise identificirt habe. Man sieht, dafs ich bei diesem Versuch von den Elementen selbst ausgehend die beiden auf einander folgenden Umwandlungen realisirt habe, deren erste das Acetylen:

$$4C + 2H = C_4H_2$$

und deren zweite das Benzin:

$$3C_4H_2 = C_{12}H_6$$

entstehen läfst. Die Synthese des Benzins aus seinen Elementen ist somit durch so directe und so einfache Versuche erwiesen, als man diefs nur wünschen kann.

Das Acetylen ist also der Erzeuger des Benzins, d. h. des Fundamentalkerns der aromatischen Reihe; es ist aufserdem auch der Erzeuger des Aethylens, d. h. eines der Fundamentalkerne der fetten Reihe; damit ist bezüglich der Ausdehnung seiner chemischen Beziehungen genug gesagt.

Noch einige Worte bezüglich der Theorie der Umwandlung des Acetylens zu Benzin oder Triacetylen. Die Kohlenwasserstoffe, welche allein dazu fähig sind, Polymere entstehen zu lassen, sind die unvollständigen Kohlenwasserstoffe, d. h. diejenigen welche sich durch Addition mit Wasserstoff, mit Brom, mit Wasserstoffsäuren vereinigen können *). Das Acetylen entspricht dieser Bedingung; ich habe gezeigt, dafs es durch Addition mit Wasserstoff, mit Brom, mit Wasserstoffsäuren vereinigt werden kann. Es kann so entweder ein dem seinigen gleiches Gasvolum oder ein doppelt so grofses aufnehmen:

C_4H_2	$C_4H_2(H_2)$	$C_4H_2(H_2)(H_2)$,
	$C_4H_2(HJ)$	$C_4H_2(HJ)(HJ)$.

In dem letzteren Falle erweisen sich die dann gebildeten Verbindungen als gesättigte Körper, d. h. als nicht mehr fähig, sich durch Addition mit anderen Körpern zu vereinigen. Nun wird gerade das Benzin erhalten, indem zu einem ersten Molecul Acetylen zwei andere, dasselbe Volum einnehmende Molecule addirt werden; es ist in gewissen Beziehungen dem Aethylenwasserstoff vergleichbar:

Aethylenwasserstoff	$C_4H_2(H_2)(H_2)$,
Benzin	$C_4H_2(C_4H_2)(C_4H_2)$;

*) Vgl. meine (der Société chimique zu Paris vorgetragene) Leçon sur l'isomérie (Paris, 1866), p. 21.

in jeder dieser Verbindungen ist das erste erzeugende Molecul gesättigt.

Nimmt man also an, dafs die beiden anderen Acetylenmolecule in der Verbindung eine andere Rolle spielend enthalten seien, als das erste *), so wird der resultirende Kohlenwasserstoff in der Mehrzahl seiner Reactionen einer vollständigen Verbindung gleichgestellt werden können, wie der Aethylenwasserstoff eine ist und wie es im Allgemeinen die Formen-Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$ sind. Und wirklich zeigt das Benzin nur in einer kleinen Zahl von Fällen Reactionen, wo Addition stattfindet, während es meistens das Verhalten der vollständigen Kohlenwasserstoffe nachahmt. Die chemische Geschichte seiner Umwandlung zu Benzoësäure, Phenol, Anilin u. s. w. geht der Geschichte des Sumpfgases parallel.

Wahrscheinlich ist die Condensation des Acetylens zu Benzin von einem Freiwerden von Wärme begleitet, da jede polymere Condensation eine wahre Verbindung ist **). Diese Wärmeentwickelung mufs um so beträchtlicher sein, je mehr das Polymere die Eigenschaften der unvollständigen Kohlenwasserstoffe verloren und sich denen der gesättigten genähert hat ***). Der directe Versuch ist nicht unter Umständen angestellt, welche diese Vermuthung zu bestätigen erlauben; aber die letztere ist den Schlufsfolgerungen entsprechend, die ich bezüglich der thermochemischen Bildung des Ace-

*) Wenn sie genau dieselbe Rolle spielten, so müfste die Verbindung noch $4H_2$, 4 HJ u. s. w. aufnehmen können.

**) Vgl. meine Untersuchungen über die bei der Bildung der organischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen in Ann. chim. phys. [4] VI, 350 und meine Leçon sur l'isomérie, p. 33.

***) Vgl. dieselben Untersuchungen, p. 355, und meine Leçon sur l'isomérie, p. 123.

tylens und des Benzins entwickelt habe *): dafs der erstere Körper wahrscheinlich von den Elementen aus mit einer Absorption von etwa 40000 Wärmeeinheiten gebildet sei, während der Bildung des Benzins so gut wie keine Wärmeentwickelung entspreche. Es würden somit bei der Umwandlung des Acetylens in Benzin etwa 40000 Wärmeeinheiten frei.

Wird das Acetylen wirklich unter Wärmeabsorption gebildet, so erklärt diefs sehr gut die ganz ausnahmsweise Befähigung dieses Kohlenwasserstoffs, in Reactionen einzugehen, und die aufserordentliche Plasticität seines Moleculs; denn das Acetylen mufs in Folge hiervon bei seiner Einwirkung auf die meisten anderen Substanzen zu einer Wärmeentwickelung, d. h. zu einer positiven Arbeit, Veranlassung geben, geradeso wie diefs im Allgemeinen die unzerlegbaren Körper selbst thun.

Zweiter Theil **).

Das Benzin ist das hauptsächlichste Product der Condensation des Acetylens, aber nicht das einzige. Ich habe Folgendes beobachtet.

I.

1) Das durch diese Condensation erhaltene Product beginnt gegen 50° zu sieden, und giebt zuerst einen flüssigen, leichtbeweglichen, sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff, welcher durchdringend und lauchartig riecht; concentrirte Schwefelsäure absorbirt und zerstört ihn augenblicklich, wobei sie sich roth färbt. Wahrscheinlich ist dieser Kohlenwasserstoff

---

*) Vgl. dieselben Untersuchungen, p. 386 u. 388.

**) Compt. rend. LXIII, 515.

Diacetylen: $C_8H_4 = 2C_4H_2$. Ich habe ihn jedoch nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge erhalten.

2) Dann geht Benzin oder *Triacetylen*: $C_{12}H_6 = 3C_4H_2$, über.

3) Der Siedepunkt steigt dann sehr rasch von 90 auf 135°. Zwischen 135 und 160° ging Styrolen oder *Tetracetylen*: $C_{16}H_8 = 4C_4H_2$, über. Seine Menge beträgt etwa ein Fünftheil des ganzen Productes. Dieser Kohlenwasserstoff schien mir mit dem durch die Zersetzung des zimmtsauren Kali's gelieferten Styrolen nach folgenden Eigenschaften ganz identisch zu sein: 1) Siedepunkt; 2) Geruch; 3) Einwirkung der Schwefelsäure (Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Polymere); 4) Einwirkung der rauchenden Salpetersäure; 5) Einwirkung des Broms (Bildung einer characteristischen krystallisirten Bromverbindung); 6) Einwirkung des freien Jods (sofortige Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Polymere); 7) Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium (sofortige, in der Kälte erfolgende Bildung einer Jodverbindung des Styrolens in schönen Krystallen, welche sich von selbst in weniger als einer Stunde unter Freiwerden von Jod und Bildung eines Polymeren zersetzen). Kein anderer Kohlenwasserstoff unter den von mir untersuchten läfst bei Behandlung mit demselben Reagens eine solche krystallisirte Jodverbindung entstehen *). Alle diese Eigenschaften, und namentlich die characteristische Bildung der krystallisirten Brom- und Jodverbindung, habe ich für das Tetracetylen constatirt.

4) Nachdem das Styrolen übergegangen ist, steigt der

---

*) Diese Verbindung erhält man nur dann leicht, wenn man reines oder fast reines Styrolen anwendet, denn sie ist in den flüssigen Kohlenwasserstoffen sehr leicht löslich und kann nicht durch Verdunsten ihrer Lösungen wieder erhalten werden.

Siedepunkt rasch bis gegen 210°. Ich habe das zwischen 210 und 250° Uebergehende besonders aufgesammelt. Da dieses Product flüssig blieb, habe ich es in eine Kältemischung gestellt, was einen krystallinischen Körper sich ausscheiden liefs; ich habe diesen in der Kältemischung selbst ausgeprefst und dann umkrystallisirt. Er ist Naphtalin $C_{20}H_8$, wie ich durch die Eigenschaften des Körpers im freien Zustande, durch die Bildung von Nitronaphtalin, endlich durch die Untersuchung der Verbindung, welche dieser Körper mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung bildet, nachgewiesen habe; bekanntlich ist diese characteristische Verbindung durch Fritzsche entdeckt worden. — Das Naphtalin leitet sich hier ab von dem Zusammentreten von 5 Moleculen Acetylen unter Ausscheidung von Wasserstoff: $C_{20}H_8 = 5\,C_4H_2 - H_2$. Es ist mir wahrscheinlich, dafs die Flüssigkeit, in welcher es gelöst ist, *Pentacetylen* : $C_{20}H_{10} = 5\,C_4H_2$, ist, welches sich direct aus Acetylen bildet, aber bald theilweise unter Austreten von Wasserstoff und Bildung von Naphtalin ($C_{20}H_{10} = C_{20}H_8 + H_2$) zersetzt wird.

Das Naphtalin bildet sich auch, aber in viel geringerer Menge, wenn reines Acetylen durch eine zu lebhaftem Rothglühen erhitzte Röhre geleitet wird, wobei das Acetylen fast ganz zu Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt wird.

5) Zwischen 250 und 340° gehen verschiedene Flüssigkeiten über, welche die für die brenzlichen Oele aus Harz und Aehnlichem characteristische Fluorescenz im höchsten Grade besitzen. Diese Flüssigkeiten gaben bei starkem Erkalten keine Krystalle. Ich habe sie nicht weiter untersucht, da es mir an Anhaltspunkten zur Vergleichung fehlte, aber es ist mir wahrscheinlich, dafs sie die sechs-, sieben- und achtfach condensirten Polymeren des Acetylens enthalten.

6) Gegen die Siedetemperatur des Quecksilbers hin geht in erheblicher Menge ein in glänzenden Blättern, die mit

einer Flüssigkeit durchfeuchtet sind, krystallisirender Kohlenwasserstoff über. Gereinigt zeigte derselbe die Eigenschaften des Retens $C_{36}H_{18}$, und er bildete mit Pikrinsäure die von Fritzsche entdeckte characteristische Verbindung *). Ich erinnere hier daran, dafs das Reten von Knaufs bei der Destillation eines aus harzreichem Holze dargestellten Holztheers erhalten und von Fehling und von Fritzsche untersucht worden ist. Es ist ein wegen seiner Verbreitung sehr wichtiger Kohlenwasserstoff; nicht allein findet es sich in den Producten trockener Destillation, sondern auch in verschiedenen Torfablagerungen und fossilen Harzen; die als Fichtelit, Scheererit, Phylloretin bezeichneten Körper sind mit dem Reten identisch. — Nach der Bildung des Retens aus Acetylen mufs es als *Enneacetylen* : $C_{36}H_{18} = 9.C_4H_2$ betrachtet werden.

7) Das Reten ist noch nicht das Endglied der Condensation; wenn es übergegangen ist, bleiben noch theerige Producte in der Retorte. Ein Theil derselben kann noch überdestillirt werden, während ein anderer unter Ausscheidung von Kohle zerstört wird. Ich habe jedoch die Untersuchung dieser Substanzen nicht weiter verfolgt.

II.

Die Bildung der in der Hitze entstehenden Kohlenwasserstoffe enthält durch die Thatsachen, welche ich hier mitgetheilt und welche ich schon früher über die directe Vereinigung des Acetylens mit den anderen Kohlenwasserstoffen veröffentlicht habe, eine besondere Klarheit. Der Vorgang, nach welchem die progressive Anhäufung der organischen Molecule zur Bildung der complicirteren Derivate statt hat, ergiebt sich hier ganz deutlich, und er giebt einen Beweis

*) Ich habe meinen Kohlenwasserstoff mit einer von Fritzsche erhaltenen Probe Reten verglichen.

für die Theorie ab, nach welcher ich die gleichzeitige Bildung von Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$ bei der Destillation der ameisensauren und der essigsauren Salze gedeutet habe. Aber während in dem letzteren Falle die Condensationen nur für den Kohlenwasserstoff C_2H_2 im Entstehungszustande desselben statt haben, giebt uns das Acetylen das entscheidende Beispiel eines nicht weniger einfachen Kohlenwasserstoffes ab, welcher direct und im freien Zustand ähnlichen Condensationen unterliegen kann.

Hier ist der Ort, zu bemerken, dafs die Theorie der Homologen ihre Erklärung in den synthetischen Vorgängen findet. Sie wird von jetzt an nur noch als eine besondere Consequenz der polymeren Condensation und der weiteren Verbindung der polymeren Kohlenwasserstoffe mit den anderen, einfachen oder zusammengesetzten Körpern anzusehen sein. So erklärt sich, um uns auf ein aufserhalb der homologen Körper genommenes Beispiel zu beschränken, der Parallelismus der von dem Triacetylen sich ableitenden Benzenreihe und der von dem Tetracetylen sich ableitenden Styrolenreihe :

$C_{12}H_6 = (C_4H_2)_3$ Benzin	$C_{16}H_8 = (C_4H_2)_4$ Styrolen
$C_{14}H_6O_4 = (C_{12}H_6)C_2O_4$ Benzoësäure	$C_{18}H_8O_4 = (C_{16}H_8)C_2O_4$ Zimmtsäure
$C_{14}H_6O_2 = (C_{12}H_6)C_2O_2$ Benzoylaldehyd	$C_{18}H_8O_2 = (C_{16}H_8)C_2O_2$ Cinnamylaldehyd
$C_{14}H_8O_2 = (C_{12}H_4)(C_2H_4O_2)$ Benzylalkohol	$C_{18}H_{10}O_2 = (C_{16}H_6)(C_2H_4O_2)$ Styrylalkohol
$C_{36}H_{30}O_2 = (C_{12}H_4)(C_{24}H_{26}O_2)$ Sycocerylalkohol	$C_{52}H_{44}O_2 = (C_{16}H_6)(C_{36}H_{38}O_2)$ Cholesterin.

Dieser Parallelismus läfst die Existenz einer Menge noch unbekannter Styrolenderivate voraussehen, und noch allgemeiner die der regelmäfsigen Derivate der verschiedenen Polyacetylreihen.

Ueber einige Chromidschwefelcyanverbindungen;

von Dr. *Joseph Roesler*
aus Warschau.

Von den Schwefelcyanverbindungen des Chroms war bisher nichts bekannt, es war aber sehr wahrscheinlich, dafs den von Kaiser*) untersuchten Cyandoppelsalzen dieses Metalles auch Rhodanverbindungen entsprächen. Die Darstellung solcher Salze stellte ich mir bei der folgenden Untersuchung zur Aufgabe.

Während ich mit der Arbeit beschäftigt war, beschrieb Clasen**) das Schwefelcyanchromid, eine Verbindung, die er darstellte durch Auflösen von Chromidoxyd in Schwefelcyanwasserstoffsäure und die ich ebenfalls erhielt als Zersetzungsproduct der Chromidrhodanwasserstoffsäure.

Chromidrhodankalium. — Vermischt man die mäfsig concentrirten wässerigen Lösungen von 6 Theilen Rhodankalium und 5 Th. Chromalaun, so tritt augenblicklich keine merkliche Reaction ein, sehr langsam geht nur die violette Farbe des Chromalauns in Weinroth über. Die Einwirkung der beiden Salze auf einander ist energischer, wenn man das Gemisch der Lösungen erwärmt. Sind beide Salze rein, so verläuft die Reaction ganz ruhig, es tritt keine Gasentwickelung ein und die Lösung bleibt vollständig klar. Am Besten ist es, man erwärmt das Gemisch etwa zwei Stunden lang bis nahe zum Sieden. Dadurch wird die Flüssigkeit tief dunkelgrün, beim Erkalten wird sie aber sofort wieder prachtvoll roth, ein Zeichen, dafs keine bedeutende Menge von Chromalaun

*) Diese Annalen Supplementbd. III, 163.

**) Journ. f. pract. Chemie XCVI, 349.

mehr in Lösung ist. Durch Krystallisation lassen sich die schwefelsauren Salze nicht gut von der neuen Verbindung trennen, leicht gelingt das aber durch Zusatz von Alkohol. Man versetzt die rothe Flüssigkeit so lange mit Alkohol, bis eine abfiltrirte Probe durch ferneren Zusatz von Weingeist keine Fällung mehr giebt. Die schwefelsauren Salze scheiden sich in Form eines pulverigen Niederschlages ab; von diesem filtrirt man die rothe Lösung ab und dampft dieselbe bis zur Krystallisation ein. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist bekommt man das Salz leicht rein und in schönen Krystallen; aus wässeriger Lösung krystallisirt die Verbindung weniger leicht. Man kann auch in der Art verfahren, dafs man das Gemisch von Kaliumrhodanür und Chromalaun zuerst längere Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, dann im Wasserbade so weit eindampft, dafs das Ganze beim Erkalten zu einer rothen Krystallmasse erstarrt und diese nun mit Weingeist auszieht. Hier gelingt es aber nie, den schwefelsauren Salzen alle Rhodanverbindungen zu entziehen.

Das Chromidrhodankalium bekommt man so in ganz dunkeln, fast schwarzen Krystallen, die im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen. Sie sind luftbeständig und verändern sich auch über Schwefelsäure nicht. Beim jedesmaligen Erwärmen färben sie sich dunkel, werden aber beim Erkalten wieder schön roth. Erst bei 110° verlieren sie ihr Krystallwasser und sind dann nicht mehr durchsichtig; höher erhitzt wird das Salz weiter zersetzt.

Zur Analyse wurden die lufttrockenen Krystalle bei 110° getrocknet, dann mit rauchender Salpetersäure oxydirt und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt. Eine andere Portion wurde mit Salzsäure gekocht, darauf durch Ammoniak das Chromoxyd ausgefällt und das Filtrat von dem letzteren zur Trockne verdampft und geglüht, um das Kalium als Chlorkalium zu bestimmen. Zur directen

Bestimmung des Kohlenstoffs verbrannte ich eine abgewogene Menge des Salzes nach Art der organischen Elementaranalyse.

2,8005 Grm. verloren bei 110° 0,348 Grm. Wasser = 12,42 pC.

1,6880 Grm. gaben 4,0020 $BaSO_4$ = 0,5496 Grm. S = 32,54 pC., entsprechend 26,44 pC. Cyan.

1,3285 Grm. gaben 0,1707 CrO_3 = 0,1171 Grm. Cr = 8,81 pC.

1,3285 Grm. gaben 0,4910 KCl = 0,2575 Grm. K = 19,44 pC.

1,0655 Grm. gaben 0,4755 CO_2 = 0,2808 Grm. CN = 26,38 pC.

Danach hat das Salz die Formel :

$$\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ \overset{VI}{Cr}K_6 \end{matrix}\right\} S_{12} + 8\,H_2O\ ^*).$$

			berechnet	gefunden	
Cr	105	8,89		8,81	8,83
6 K	234,66	19,89		19,44	—
12 Cy	312	26,45		26,44	26,38
12 S	384	32,55		32,54	32,52
8 H_2O	144	12,22		12,42	—
		100,00.			

Die Bildung des Salzes geschieht nach der Gleichung :

$$12\,\overset{Cy}{K}\Big\}S + \left.\begin{matrix} 4\overset{''}{S}O_2 \\ \overset{VI}{Cr}K_2 \end{matrix}\right\} O_8 = \left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ \overset{VI}{Cr}K_6 \end{matrix}\right\} S_{12} + 4\,\overset{''}{S}O_2\Big\}O_2.$$

Die Krystalle des Kaliumsalzes gehören nach den Messungen des Herrn Prof. Voit in das quadratische System. 1 Theil der Verbindung löst sich in 0,72 Th. Wasser und in 0,94 Th. Weingeist.

Kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium bringen selbst beim Kochen in der Lösung des Chromidrhodankaliums

*) O = 16, S = 32, C = 12, $\overset{VI}{Cr}$ = 105, Ba = 137, Pb = 207. Vergleiche darüber Weltzien, Silicate, Einleitung S. XIII.

keine Veränderung hervor; verdünnte Natronlauge wirkt in der Kälte auch nicht, durch Erwärmen mit Natronlauge wird Chromoxyd abgeschieden. Ammoniak zerstört die Verbindung erst nach längerem Kochen.

Verdünnte Salzsäure zersetzt das Salz in der Kälte nicht. Man erkennt das leicht daran, dafs die Farbe der Lösung beim Versetzen mit Eisenchlorid und Salzsäure sich nicht ändert. Kocht man die Flüssigkeit aber, so wird sie blutroth, unter Bildung von Ferridrhodanür. Setzt man zu der concentrirten Lösung des Salzes concentrirte Salzsäure, so scheidet sich Chlorkalium ab, dem ein gelbes, sehr viel Schwefel enthaltendes Pulver beigemischt ist. In siedendem Wasser löst sich der gelbe Körper theilweise auf und krystallisirt beim Erkalten in gelben Nadeln wieder aus. Derselbe scheint Persulfocyansäure zu sein. Beim Abdampfen des Kaliumsalzes mit Salzsäure wird es vollständig zersetzt, unter Bildung von Chromidchlorür und Chlorkalium. Von Salpetersäure, namentlich rauchender, wird die Verbindung sehr leicht oxydirt.

Das Chromidrhodankalium bringt in Lösungen der Erdalkalimetalle keine Fällung hervor und eben so wenig in den Lösungen von Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und Eisen. Schwefelsaures Kupfer verändert die weinrothe Farbe in Violettblau. Nach längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, entsteht ein brauner Niederschlag in Folge des Uebergangs von Kupferoxyd in Kupferoxydul. Quecksilberchlorid erzeugt einen rothen voluminösen, beim Kochen der Flüssigkeit sich zusammenballenden Niederschlag, der sich schwer in Salpetersäure löst. Quecksilberoxydulsalze geben einen gelben, allmälig grünlich-braun werdenden Niederschlag, der von Salpetersäure in die rothe Oxydverbindung übergeführt wird. Zinnsalze geben langsam eine weifse Fällung.

Chromidrhodanammonium. — Frisch gefälltes Chromidoxyd löst sich beim Erwärmen in Rhodanammonium auf, unter Entwickelung von Ammoniak. Es tritt hier das sechsatomige Chromid an die Stelle von sechs Atomen Ammonium.

Zweckmäfsiger stellt man das Salz aber auf ähnliche Weise wie das Kaliumsalz dar. 1 Th. doppelt-chromsaures Ammonium wurde unter Zusatz von Schwefelsäure mit Alkohol reducirt, dann die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und der so erhaltene Chromammoniumalaun mit 3 Th. Rhodanammonium versetzt. Erst nach kurzem Kochen tritt hier die Reaction ein; man verfährt dann ganz wie bei dem Kaliumsalze. Gegen Reagentien zeigt dieses Salz gleiches Verhalten wie die Kaliumverbindung.

0,5537 Grm. verloren bei 110° 0,0757 Grm. Wasser = 13,67 pC.
0,5537 Grm. gaben 0,0795 CrO_3 = 0,0545 Grm. Cr = 9,85 pC.
0,5537 Grm. gaben 1,4693 $BaSO_4$ = 0,2018 Grm. S = 36,45 pC.

Danach hat das Salz die Formel :

$$\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ \overset{VI}{Cr}(NH_4)_6 \end{matrix}\right\} S_{12} + 8\,H_2O.$$

	berechnet		gefunden
$12\,Cy$	312	29,63	—
$\overset{VI}{Cr}$	105	9,97	9,85
$6\,NH_4$	128	10,26	—
128	384	36,47	36,45
$8\,H_2O$	144	13,67	13,67
		100,00.	

Auch in krystallographischer Beziehung verhält sich das Chromidrhodanammonium dem Kaliumsalz ganz gleich.

Chromidrhodannatrium. — Vermischt man die wässerigen Lösungen des Kalium- oder Ammoniumsalzes mit den Sulfaten von Natrium oder anderen Metallen, so findet keine Wechselzersetzung statt, die Salze krystallisiren unverändert neben einander wieder aus. Die Darstellung des Natriumsalzes ge-

lingt aber leicht auf folgendem Wege : Das aus 8 Th. Chromalaun gefällte Chromidoxyd löst man in Schwefelsäure auf, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Natron und setzt dann 9 Th. Rhodannatrium zu, die man leicht erhält durch Abdampfen von 8 Th. Rhodanammonium mit 8 Th. kohlensaurem Natron. Man kocht einige Zeit. Beim Erkalten krystallisiren die schwefelsauren Salze gröfstentheils aus. Um den Rest derselben zu entfernen, dampft man die Mutterlauge zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natriumsalz in dünnen Blättchen von hellerer Farbe als die übrigen Chromidrhodanverbindungen aus. An der Luft zerfliefst das Salz, über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser und zerfällt dabei zu einem hellrothen Pulver. Bei 110° verliert die Verbindung nur das Wasser, eine tiefere Zersetzung tritt erst bei höherer Temperatur ein. Gegen Reagentien verhält sich das Natriumsalz weniger beständig, als die vorher beschriebenen Verbindungen.

0,7184 Grm. verloren bei 110° 0,1372 Grm. Wasser = 19,42 pC.

0,9637 Grm. gaben 2,2707 $BaSO_4$ = 0,3077 Grm. S = 31,93 pC.

0,8425 Grm. gaben 0,2217 NaCl = 0,0887 Grm. Na = 10,53 pC.

0,8425 Grm. gaben 0,1067 CrO_3 = 0,0732 Grm. Cr = 8,70 pC.

Danach hat das Salz die Formel :

$$\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{VI}_{Cr} Na_6 \end{matrix}\right\} S_{12} + 14\,H_2O.$$

	berechnet		gefunden	
12 Cy	312	26,19	—	—
$^{VI}_{Cr}$	105	8,82	8,70	—
6 Na	138	11,58	10,53	—
12 S	384	32,24	31,93	—
14 H_2O	252	21,17	19,42	19,72
		100,00.		

Es ist sehr schwer, auf dem oben angegebenen Wege das Rhodannatrium ganz frei von Rhodanammonium zu bekommen; eine geringe Beimischung von Ammoniumsalz erklärt aber die schlechte Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen.

Chromidrhodanbaryum. — Das aus 5,5 Th. Chromalaun gefällte Chromidoxyd wurde in Salzsäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft und dann die Lösung mit Rhodanbaryum, dargestellt durch Abdampfen von 5,5 Th. Baryumhydrat mit 5 Th. Rhodanammonium, versetzt. Das Gemisch wurde einige Zeit gekocht und schliefslich die neue Verbindung durch Krystallisation vom Chlorbaryum getrennt. Das Chromidrhodanbaryum krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen von tief rubinrother Farbe. An der Luft zerfliefst das Salz, über Schwefelsäure verwittert es. Zur Analyse wurden die Krystalle über Schwefelsäure so weit getrocknet, dafs sie nicht mehr an einander und am Papier hafteten.

0,9056 Grm. verloren bei 100° 0,1660 Grm. Wasser = 18,34 pC.
1,3300 Grm. gaben 0,5332 $BaSO_4$ = 0,3118 Grm. Ba = 27,52 pC.
1,3300 Grm. gaben 0,1334 CrO_3 = 0,0811 Grm. Cr = 7,16 pC.
0,7968 Grm. gaben 1,4915 $BaSO_4$ = 0,2048 Grm. S = 25,71 pC.

Danach hat das Salz die Formel:

$$\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{VI}\,{}'' \\ CrBa_3 \end{matrix}\right\} S_{12} + 16\,H_2O.$$

	berechnet		gefunden
12 Cy	312	20,80	—
VI Cr	105	7,00	7,16
12 S	384	25,60	25,71
3 Ba	411	27,40	27,52
16 H_2O	288	19,20	18,34
		100,00.	

Aus dem Baryumsalz lassen sich die anderen Chromidrhodanverbindungen leicht erhalten, indem man es mit Sul-

faten anderer Metalle versetzt. Auf diese Weise habe ich das *Zinksalz* darzustellen versucht. Zu der Lösung des Baryumsalzes wurde die äquivalente Menge Zinkvitriol gesetzt; die von dem Baryumsulfat abfiltrirte rothe Lösung mufste das Chromidrhodanzink enthalten. Beim Eindampfen bekam ich aber nur farblose Krystalle und die gefärbte Mutterlauge trocknete schliefslich zu einer zerfliefslichen gummiartigen Masse ein.

0,6028 Grm. von den farblosen Krystallen gaben 1,5241 Grm. $BaSO_4$ = 34,72 pC. S und 0,2622 Grm. ZnO = 34,96 pC. Zn. Das Zinkrhodanid verlangt aber 35,35 pC. S und 35,93 pC. Zn.

Der schliefsliche Rückstand der Mutterlauge war das von Clasen beschriebene Schwefelcyanchromid. Es war somit hier eine Spaltung eingetreten beim Eindampfen in die einfachen Rhodanverbindungen beider Metalle.

Chromidrhodansilber. — Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen der obigen Salze einen braunrothen, sehr voluminösen Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet stellt er ein braunes Pulver dar, das 53,91 pC. Wasser enthält. Bei 100° geht dieses Wasser fort und die dann zurückbleibende wasserfreie Verbindung ist von blafsrother Farbe. Gegen Licht ist dieses Salz unempfindlich. Concentrirte Salpetersäure greift das Salz nicht an, rauchende oxydirt dasselbe nur langsam und unvollständig. In Ammoniak ist diese Silberverbindung unlöslich; in Cyankalium aber löst sie sich mit tief kirschrother Farbe. Die in Wasser suspendirte Verbindung wird von Aetznatron und auch von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Zur Analyse wurde der bei 100° getrocknete Niederschlag mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammengeschmolzen. Das hierbei metallisch abgeschiedene Silber wurde als solches gewogen. Die beim Schmelzen gebildete Chromsäure wurde mit Alkohol reducirt und das Chromidoxyd

mit Ammoniak ausgefällt. Endlich wurde aus dem Filtrat vom Chromidoxyd die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

0,8324 Grm. gaben 0,3719 Grm. Ag = 44,74 pC.

0,8324 Grm. gaben 0,0870 Grm. CrO_3 = 0,0596 Grm. Cr = 7,17 pC.

0,8324 Grm. gaben 1,4920 Grm. $BaSO_4$ = 26,43 pC. S, entsprechend 21,47 pC. Cy.

Danach hat das Salz die Zusammensetzung :

$$\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{VI}_{Cr}Ag_6 \end{matrix}\right\} S_{12}.$$

	berechnet		gefunden
12 Cy	312	21,54	21,47
6 Ag	648	44,72	44,74
$^{VI}_{Cr}$	105	7,24	7,17
12 S	384	26,50	26,43
		100,00.	

Chromidrhodanblei. — Essigsaures Blei fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes einen schön rosenroth gefärbten Niederschlag, der sich rasch absetzt. Läfst man diesen Niederschlag längere Zeit in der Flüssigkeit, so wird er gelb. Zur Analyse wurde der rothe Niederschlag daher frisch gefällt auf Fliefspapier gebracht und, nachdem er durch wiederholtes Pressen von der Flüssigkeit befreit war, über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Bestimmung des Blei's und Chroms wurde das Salz mit rauchender Salpetersäure zersetzt und das Blei dann mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt. Das Chrom wurde nachher als Chromoxyd bestimmt. Eine andere Portion wurde mit Salpeter und Soda geschmolzen und die dabei gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Das Wasser wurde nicht direct bestimmt. Es bot diese Bestimmung besondere Schwierigkeit, weil die Verbindung das Wasser noch nicht bei 90° verliert, über 90° aber schon tiefere Zersetzung eintritt.

0,8100 Grm. gaben 0,7004 $PbSO_4$ = 0,4784 Grm. Pb = 59,07 pC.

0,8100 Grm. gaben 0,0485 CrO_3 = 0,0333 Grm. Cr = 4,12 pC.

0,6010 Grm. gaben 0,6787 $BaSO_4$ = 0,0932 Grm. S = 15,51 pC.

Dieser procentischen Zusammensetzung entspricht die Formel :

$$\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{VI}_{\prime\prime} \\ CrPb_3 \end{matrix}\right\} S_{12} + 4 \left.\begin{matrix} \prime\prime Pb \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 8\,H_2O.$$

	berechnet		gefunden
12 Cy	312	12,68	—
VI Cr	105	4,26	4,12
12 S	384	15,62	15,51
7 ″Pb	1449	59,00	59,07
4 O	64	2,60	—
8 H_2O	144	5,84	—
		100,00.	

Wascht man diese rothe Verbindung mit kaltem Wasser, so wird sie gelb und das Wasser nimmt Rhodanblei auf. Setzt man das Decantiren mit kaltem Wasser fort bis kein Blei mehr in Lösung geht, so besitzt das Salz nach dem Trocknen eine orange-gelbe Farbe.

0,9400 Grm. der über HSO_4 getrockneten Verbindung gaben 0,8197 Grm. $PbSO_4$ = 59,57 pC. Pb.

0,6210 Grm. gaben 0,6851 Grm. $BaSO_4$ = 15,15 pC. S.

0,5485 Grm. gaben 0,0405 Grm. CrO_3 = 5,06 pC. Cr.

Dieser procentischen Zusammensetzung entspricht die Formel :

$$\left.\begin{matrix} Cy_{10} \\ {}^{VI}_{\prime\prime} \\ CrPb_3 \end{matrix}\right\} S_{10} + 4 \left.\begin{matrix} \prime\prime Pb \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 5\,H_2O.$$

	berechnet		gefunden
10 Cy	260	12,49	—
VI Cr	105	5,05	5,06
″ 6 Pb	1242	59,66	59,57
10 S	320	15,37	15,15
4 O	64	3,08	—
5 H_2O	90	4,35	—
		100,00.	

Kaltes Wasser entzieht demnach dem rothen Salz ein Atom Schwefelcyanblei und der Vorgang läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix}Cy_{12}\\ VI\\ CrPb_3\end{matrix}\right\}S_{12} + 4\left.\begin{matrix}Pb\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left(\left.\begin{matrix}Cy_{10}\\ VI\\ CrPb_3\end{matrix}\right\}S_{10} + 4\left.\begin{matrix}Pb\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}Cy_2\\ Pb\end{matrix}\right\}S_2.$$

Bis 80° warmes Wasser bringt keine weitere Veränderung hervor; wird das gelbe Salz aber mit Wasser gekocht, so wird das Molecul vollständig zerstört. Rhodanblei geht in Lösung und kann daraus in schönen Krystallen erhalten werden, während ein Gemisch von Chromidoxyd und Bleioxyd übrig bleibt:

$$\left.\begin{matrix}Cy_{10}\\ VI\\ CrPb_3\end{matrix}\right\}S_{10} + 4\left.\begin{matrix}Pb\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 = 5\left.\begin{matrix}Cy_2\\ Pb\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}VI\\ Cr\\ H_6\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}Pb\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Beim Digeriren des Bleisalzes mit Kalilauge tritt Kalium an die Stelle von Blei, das aus der Verbindung abgeschiedene Blei aber bleibt als Bleioxyd in Lösung. Leitet man in Wasser, in welchem das Bleisalz suspendirt ist, Schwefelwasserstoff, so wird das Blei als Schwefelblei abgeschieden und an seine Stelle tritt Wasserstoff.

Chromidrhodanwasserstoffsäure. — Beim Silber- wie beim rothen Bleisalz wurde angegeben, dafs diese beiden Metalle durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden können und dafs an ihre Stelle Wasserstoff tritt. Die von den Sulfiden abfiltrirte Flüssigkeit ist tief weinroth und reagirt stark sauer. Dampft man diese Lösung unter Erwärmen oder über Schwefelsäure ein, so giebt sie Rhodanwasserstoff ab und es bleibt eine gummiartige grüne, an der Luft sehr rasch zerfliefsende Masse übrig. Diese gab bei der Analyse 0,0476 Grm. Cr auf 0,0864 Grm. S, es kommen also auf 1 Atom Cr 6 Atome S und sonach kommt dieser Masse die Formel zu: $\left.\begin{matrix}Cy_6\\ VI\\ Cr\end{matrix}\right\}S_6$. Das ist dieselbe Verbindung, welche Clasen

beschrieb. Die Chromidrhodanwasserstoffsäure, welche ursprünglich in der Lösung enthalten sein mufste, zerfällt beim Eindampfen in Rhodanwasserstoff und Rhodanchromid. Kein anderes Resultat wurde erhalten durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoff und des Baryumsalzes durch Schwefelsäure. Die Chromidrhodanwasserstoffsäure kann man nicht benutzen zur Darstellung der übrigen Salze; durch Neutralisation mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien wird gleich Chromidoxyd abgeschieden.

Für die Bildung der Chromidrhodanmetalle ist es gleichgültig, ob man das Chrom in der violetten oder grünen Modification anwendet; die Umsetzung erfolgt in beiden Fällen gleich leicht.

Ob die beschriebenen Chromidrhodanverbindungen nur Doppelsalze von Schwefelcyanverbindungen sind, oder ob man in denselben ein metallhaltiges Radical anzunehmen hat, läfst sich nach den obigen Untersuchungen nicht bestimmt sagen. Die geringe Beständigkeit der Zink- und Wasserstoffverbindung spricht allerdings mehr für die Annahme von Doppelverbindungen. Vielleicht werden physikalische Untersuchungen in Zukunft diese Frage entscheiden.

Die vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe, und ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrath Weltzien, und auch dem Assistenten, Herrn Dr. Birnbaum, für das Interesse zu danken, das sie meinen Untersuchungen schenkten.

Die krystallographischen Bestimmungen hatte Herr Prof. Voit die Freundlichkeit auszuführen und er theilte mir darüber Folgendes mit:

Die Krystalle des Kalium- und Ammoniumchromidrhodanürs sind 2 bis 3^{mm} lang und matt glänzend, aus letzterem Grunde für Bestimmungen mit dem Reflexionsgoniometer nicht

besonders geeignet. An wenigen Individuen, welche die Form verzogener quadratischer Pyramiden zeigen, sind die Kantenwinkel gut zu bestimmen. Die Messung des Winkels X (Fig. 3 auf Taf. I) ergab 63°28′, woraus sich das Axenverhältnifs 1 : 0,746 berechnet. Während diese in Fig. 3 gezeichneten Krystalle die Form einer rhombischen Säule haben, sind andere tafelförmig ausgebildet (Fig. 4). Seltener sind Formen wie Fig. 5, bei welchen die Individuen durch bedeutendes Zurücktreten der entsprechenden Flächenpaare einen hemiëdrischen Habitus erhalten. — Bei weitem am häufigsten ist eine Zwillingsbildung, wobei die Zwillingsfläche eine der verzogenen Pyramidenfläche in Fig. 3 ist. Meist sind die Krystalle tafelförmig (Fig. 6) und häufig die eine Hälfte der Zwillinge sehr zurücktretend.

Unter den erhaltenen Krystallen zeichnete sich besonders eine sehr merkwürdige kreisförmige Verwachsung aus, deren Horizontalprojection in Fig. 7 gezeichnet ist. Die sechs verwachsenen Individuen füllen den Raum mehr als vollständig aus; ungefähre Messungen ergaben für die gleichen Winkel α, β, γ, δ einen Werth von nahe 63°, sodafs für den Winkel ε nur 108° bleiben. Auch bei dieser Verwachsung erscheinen die Krystalle hemiëdrisch ausgebildet.

Die Krystalle des Baryumsalzes sind ebenfalls nur 2 bis 3^{mm} lang, ihr Habitus ist der einer quadratischen Säule; da jedoch an keinem Individuum eine Combination gefunden werden kann, so mufs es unentschieden bleiben, ob dieselben in der That quadratische Säulen oder verzogene Hexaëder sind.

Carlsruhe, Juli 1866.

Ueber das gebromte Toluen;

von *S. Cannizzaro* *).

In meiner Abhandlung über die Umwandlung des Toluens in Benzylalkohol **) habe ich gezeigt, dafs das durch die Einwirkung von Chlor auf Toluen in der Wärme erhaltene einfach-gechlorte Toluen identisch ist mit dem bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Benzylalkohol zu erhaltenden Benzylchlorür. Meine späteren Arbeiten haben diese Identität bestätigt. In der That erhielt ich mit dem, nach dem von mir angegebenen Verfahren dargestellten einfach-gechlorten Toluen nicht nur den Benzylalkohol, sondern auch die Alpha-Toluylsäure, das primäre und das tertiäre Benzylamin, und das Radical, das Dibenzyl, identisch mit den Körpern, welche man mit dem, aus Benzylalkohol dargestellten Benzylchlorür erhält.

Die Isomerie des Benzylamins und des Toluidins, welche beide bei Ausgang von demselben Toluen C_7H_8 erhalten werden, zeigte, dafs, je nachdem sich von diesem Kohlenwasserstoff das eine oder ein anderes Wasserstoffatom abtrennt, zwei isomere Reste C_7H_7 erhalten werden: einer, das s. g. Benzyl $(C_7H_7)^a$, in dem durch Einwirkung von Chlor in der Wärme dargestellten Benzylchlorür, und ein anderer, das s. g. Cresyl $(C_7H_7)^b$ in dem durch Einwirkung der Salpetersäure dargestellten Nitrotoluen***).

---

*) Giornale di scienze naturali ed economiche (Palermo 1866) II, 61.

**) Ann. chim phys. [3] XLV, 468; im Ausz. diese Annalen XCVI, 246.

***) In solcher Weise habe ich die beiden Reste Benzyl und Cresyl in meinen Untersuchungen über die Amine des Benzylalkohols unterschieden (vgl. diese Annalen Suppl.-Bd. IV, 80.)

Tollens und Fittig *) gaben durch den Nachweis, dafs das Toluen die beiden Reste C_6H_5 (Phenyl) und CH_3 (Methyl) enthält, die Erklärung für die Verschiedenheit der Constitution des Cresyls und des Benzyls; wird H aus dem in C_7H_8 enthaltenen CH_3 genommen, so ist das übrig Bleibende Benzyl $(C_7H_7)^a = C_6H_5CH_2\ldots$ (phenylirtes Methyl), während bei der Wegnahme von H aus C_6H_5 Cresyl $(C_7H_7)^b = C_6H_4\ldots CH_3$ (methylirtes Phenyl) übrig bleibt. Die drei Punkte zeigen die Stellen des fehlenden Wasserstoffs an, an dessen Stelle eine äquivalente Menge Cl oder Br oder auch OH, NH_2, NO_2 u. s. w. sein kann.

Es geht hieraus hervor, wie wichtig es ist zu erkennen, unter welchen Umständen sich das eine jener beiden Wasserstoffatome leichter als das andere abtrennt.

Die Untersuchungen Beilstein's **) liefsen in dieser Richtung einen bedeutenden Schritt vorwärts machen, sofern er nachwies, dafs dasselbe Chlor bei Einwirkung auf Toluen unter verschiedenen Umständen bald Benzylchlorür, bald Cresylchlorür, und oft ein Gemische dieser beiden isomeren Chlorverbindungen giebt.

Vor dieser Entdeckung hatten Fittig und Glinzer ***) durch directe Einwirkung von Brom auf Toluen das gegen 179° siedende einfach-gebromte Toluen erhalten und die Vermuthung ausgesprochen, dafs es nicht das wahre, dem von mir erhaltenen Benzylchlorür entsprechende Benzylbromür sei.

Kekulé hat in seiner Abhandlung über die aromatischen Verbindungen †) diese Vermuthung durch die Angabe be-

*) Diese Annalen CXXXI, 303.

**) Zeitschr. f. Chem., neue Folge, II, 17 (diese Annalen CXXXIX, 331).

***) Diese Annalen CXXXIII, 47; CXXXVI, 301.

†) Daselbst CXXXVII, 184, 188, 190.

stätigt, dafs das einfach-gebromte Toluen in der That selbst bei 100° auf alkoholische Ammoniakflüssigkeit nicht einwirkt und im Allgemeinen nicht durch doppelte Zersetzung Benzylverbindungen bildet, so dafs es ganz als Cresylbromür $C_6H_4BrCH_3$ zu betrachten wäre.

Diese von Kekulé mit solcher Bestimmtheit angegebenen Resultate setzten mich in Verwunderung, da ich schon vor längerer Zeit Monobenzylamin und Tribenzylamin mittelst gebromten Toluens erhalten hatte, aufser einer öligen Substanz, welche nicht mehr auf die alkoholische Ammoniakflüssigkeit einwirkte.

Ich wiederholte also diese Versuche und fand, dafs das gebromte Toluen, so wie es in meinem Laboratorium dargestellt worden war, ein Gemische von Benzylbromür und Cresylbromür ist, ebenso wie das bei gewöhnlicher Temperatur ohne besondere Vorsichtsmafsregeln dargestellte einfach-gechlorte Toluen ein Gemische der zwei entsprechenden Chlorverbindungen ist.

Es erklärt diefs auch die von Stelling und Fittig *) bei der Einwirkung von Natrium auf einfach-gebromtes Toluen erhaltenen Resultate: sie erhielten eine kleine Menge krystallisirtes Dibenzyl und ein bei hoher Temperatur siedendes Oel, welches dieselbe Zusammensetzung zu besitzen schien. Das Dibenzyl stammt gewifs von dem Benzylbromür her, und die andere flüssige Substanz von dem Cresylbromür.

Das gebromte Toluen wurde von meinem Assistenten Herrn Campisi in der Art dargestellt, dafs Brom tropfenweise zu etwa einem Liter Toluen gesetzt und erhebliche Erwärmung vermieden wurde. — Die einzige Verschiedenheit zwischen diesem Verfahren und dem von Kekulé beschriebenen bestand darin, dafs der letztere Toluen anwendete,

*) Diese Annalen CXXXVII, 257.

welches durch Vereinigung mit rauchender Schwefelsäure und nachheriges Wiederabscheiden durch Destillation der Toluenschwefelsäure gereinigt war, während wir Toluen anwendeten, welches durch oft wiederholte fractionirte Destillationen gereinigt war, bis es constant zwischen 110 und 114° siedete. Das in der angegebenen Weise erhaltene gebromte Toluen wurde abwechselnd mit Wasser und wässerigem kohlensaurem Natron gewaschen, dann mittelst geschmolzenen Chlorcalciums entwässert und zwei Destillationen unterworfen. Da sich ein constanter Siedepunkt nicht beobachten liefs, wurde das Uebergehende in zwei Portionen aufgesammelt: der bei 180 bis 190° und der bei 190 bis 200° siedende Theil besonders. Folgende Resultate wurden bezüglich der Einwirkung dieser beiden Portionen auf alkoholische Ammoniakflüssigkeit erhalten.

Das zwischen 190 und 200° Uebergegangene wurde mit dem fünffachen Volum alkoholischer Ammoniakflüssigkeit gemischt; nach einigen Stunden schied sich unten in der Flüssigkeit ein schweres, kaum gelbliches Oel ab. Dieses Oel besteht zum gröfseren Theil aus Tribenzylamin $(C_7H_7)^a{}_3N$, welches durch die Anwesenheit einer kleinen Menge einer fremdartigen öligen Substanz flüssig erhalten wird. Bei dem Schütteln dieses schweren Oeles mit Alkohol wurde es nämlich zum Krystallisiren gebracht; die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt zeigten sie die Eigenschaften des mittelst Chlorbenzyl erhaltenen Tribenzylamins; es waren ähnlich aussehende, zwischen 92 und 93° schmelzende Blättchen. Ein Theil dieser Krystalle wurde in das Platindoppelsalz umgewandelt; dieses ergab 20,00 und 19,97 pC. Platin, während sich 20,05 pC. Platin berechnen.

Die von dem ausgeschiedenen Oel getrennte alkoholisch-ammoniakalische Flüssigkeit wurde der Destillation in einem Bade von Kochsalzlösung unterworfen; es blieb ein, von einem Oel durchtränkter salzartiger Rückstand. Derselbe wurde mit siedendem Wasser behandelt, wo sich die ölige Substanz unten in der Flüssigkeit ausschied. Diese Substanz enthält unreines Tribenzylamin nebst den anderen Substanzen, die in der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit gelöst geblieben waren. — In die wässerige Lösung übergegangen waren die bromwasserstoffsauren Salze von primärem und wahrscheinlich auch von secundärem Benzylamin. Diese Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst und die Lösung krystallisiren gelassen. Das zuerst Krystallisirende, also weniger Lösliche enthielt aller Wahrscheinlichkeit nach das secundäre Benzylamin und wurde für weitere Untersuchung zurückgestellt; aus dem in der Mutterlauge enthaltenen löslicheren Theil wurde das primäre Benzylamin isolirt. Es wurde concentrirte Kalilösung zugesetzt und mit Aether geschüttelt, aus der von der wässerigen Flüssigkeit getrennten ätherischen Lösung der Aether verdampft, und die rückständige Flüssigkeit bei Gegenwart eines Aetzkalistäbchens destillirt, wobei das zwischen 180 und 190° Uebergehende besonders aufgesammelt wurde. Das primäre Benzylamin wurde auf diese Art fast rein erhalten; es löste sich in Wasser nach jedem Verhältnifs, und trübte sich nur, wenn das Volum des Wassers sehr grofs genommen wurde; in Berührung mit Kohlensäure bildete es das feste kohlensaure Salz. Es wurde zu dem chlorwasserstoffsauren Salz und dieses zu dem Platindoppelsalz umgewandelt, welches letztere in gelben Blättchen von ganz ähnlichem Aussehen krystallisirte, wie das des mit dem früher untersuchten reinen Benzylamin dargestellten Doppelsalzes

war; es ergab 31,01; 31,06 und 31,21 pC. Platin, während die Rechnung 31,46 pC. Platin erfordert.

Die hier mitgetheilten Resultate lassen keinen Zweifel darüber, dafs man mit dem zwischen 190 und 200° übergegangenen Theile des gebromten Toluens Tribenzylamin und Monobenzylamin erhält, wie mit dem Benzylchlorür; nur in der Beziehung zeigt sich ein Unterschied, dafs bei Anwendung von reinem Benzylchlorür das Tribenzylamin sich krystallisirt ausscheidet, bei Anwendung von gebromtem Toluen aber in Folge der Anwesenheit einer fremdartigen Substanz (vermuthlich Cresylbromür) als ölige Flüssigkeit.

Mit dem zwischen 180 und 190° übergegangenen Theile des gebromten Toluens wurden folgende Resultate erhalten: Aus der Mischung desselben mit dem fünffachen Volum alkoholischer Ammoniakflüssigkeit schied sich nach vielen Tagen weder etwas Krystallinisches noch etwas Oeliges ab. Der Destillation in einem Bade aus Kochsalzlösung unterworfen hinterliefs die Flüssigkeit einen röthlichen schmierigen Rückstand, welcher sich bei der Behandlung mit siedendem Wasser theilweise, unter Ausscheidung eines schweren Oeles, löste. Die wässerige Lösung gab einen salzartigen Abdampfrückstand, welcher aus der Lösung in siedendem Wasser krystallisirte; aus dem löslicheren, in der Mutterlauge gebliebenen Theile wurde nach dem oben angegebenen Verfahren Monobenzylamin isolirt. — Die ölige Substanz wurde mit Wasser gewaschen und mittelst geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, und dann der Destillation mit eingesenktem Thermometer unterworfen. Die bis zu 250° übergehenden Portionen wurden aufgesammelt. Bei der letzteren Temperatur wurde die Destillation unterbrochen; in der Retorte blieb ein brauner Rückstand, aus welchem durch wiederholte Krystallisationen aus siedendem Alkohol eine gewisse Menge reinen Tribenzylamins erhalten werden konnte, welches durch das

Aussehen und den Schmelzpunkt (zwischen 92,5 und 93°) der freien Base und durch das Aussehen und den Platingehalt des Platindoppelsalzes identificirt wurde. Eine weitere Menge Tribenzylamin war mit in das Destillat übergegangen und wurde durch wiederholtes Destilliren dieses Theiles als Rückstand erhalten. Nach vielen Rectificationen hinterliefs das Oel bei der Destillation keinen Rückstand mehr, und siedete dann gegen 183°. Es war ohne Zweifel Cresylbromür. Wie diefs von Kekulé für das von ihm erhaltene Cresylbromür angegeben wird, war sein Geruch nur wenig reizend; in einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee krystallisirte es, und bei gewöhnlicher Temperatur schmolz es wieder. Diese Eigenschaft, zu krystallisiren, fehlte dem gebromten Toluen, bevor es der Einwirkung der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit ausgesetzt gewesen war; ich versuchte umsonst, durch wiederholte fractionirte Destillationen aus dem gebromten Toluen einen kleinen krystallisirbaren Theil abzuscheiden; vermuthlich verhinderte die Beimischung von etwas Benzylbromür die Krystallisation des Cresylbromürs. Um letzteres rein zu erhalten mufs man es also mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit bis zur vollständigen Umwandlung des Benzylbromürs behandeln.

Die Analysen des Cresylbromürs ergaben der Formel C_7H_7Br entsprechende Resultate:

	berechnet		gefunden	
C_7	84	49,12	49,51	49,95
H_7	7	4,09	4,39	4,45
Br	80	46,78	46,70	
	171	100,00.		

Aus dem hier Mitgetheilten geht also hervor, dafs unter den von mir angegebenen Umständen bei der Einwirkung des Broms auf das Toluen zwei isomere Bromverbindungen entstehen: eine wie des Benzylchlorür auf alkoholische

Ammoniakflüssigkeit einwirkende, dabei primäres und tertiäres Benzylamin bildende, und eine zweite in Berührung mit Ammoniak unverändert bleibende; in dem oberhalb 190° übergehenden Theile herrscht die erstere und in dem unterhalb 190° übergehenden die zweite vor.

Ich beabsichtige zu untersuchen, unter welchen Umständen nur die eine oder nur die andere dieser Bromverbindungen erhalten wird, und so die Ursache zu erkennen, weshalb Kekulé nur Cresylbromür erhielt.

Ueber das Verhalten der Kaliumpermanganatlösung gegen Wasserstoffperoxyd;

von *Ludwig Swiontkowski*,
Assistent der Chemie am Polytechnikum zu Carlsruhe.

In der Abhandlung des Herrn Professor Dr. Weltzien „Ueber das Wasserstoffperoxyd und das Ozon“ *) finden sich bei der Besprechung über das Verhalten des Kaliumpermanganats gegen Wasserstoffperoxyd einige mir zur Ausführung übergebene Analysen des Niederschlages, welcher sich bei dem Einwirken des Wasserstoffperoxyds auf die Kaliumpermanganatlösung bildet.

In den zuerst in den Compt. rend. veröffentlichten summarischen Ergebnissen der Untersuchungen stellte Herr Professor Dr. Weltzien aus den Werthen der ersten Analyse des erwähnten Niederschlages für die stattfindende Reaction die folgende Formel auf:

*) Compt. rend. LXII, 642; diese Annalen CXXXVIII, 138; Bull. de la Société Chim. de Paris, Avril 1866, 267.

$$2\,K_{mn}O_4 + 2\,H_2O_2 = 2\,HKO + H_2mn_2O_5 + 5\,O\ ^*);$$

der Niederschlag wurde also als das Manganperoxydhydrat angenommen.

Die drei später ausgeführten Analysen gaben die Veranlassung zur Ableitung der Formel:

$$2\,KmnO_4 + 2\,H_2O_2 = 2\,HKO + H_2MnO_4 + 3\,O_2$$

und die Betrachtung des Niederschlages als Manganidoxydhydrat. Die Schwankungen in den gefundenen Werthen der Analysen stellten sich jedoch als zu bedeutend heraus, als dafs man die analysirten Niederschläge als nur aus Manganidhydrat, oder Manganperoxydhydrat bestehend ansehen könnte; zumal die so scharfe Bunsen'sche volumetrische Methode derartige Differenzen nicht zuläfst. So kam man dazu, die Niederschläge als ein Gemisch beider Hydrate anzusehen. Herr Professor Dr. Weltzien forderte mich auf, den Grund dieser Schwankungen durch weitere Untersuchungen möglichst auszumitteln, namentlich aber auf den Grad der Concentration, auf die zu jedem Versuche anzuwendende Menge des Wasserstoffperoxyds, wie auch auf den Einflufs einer mehr oder weniger genauen Neutralisation desselben eine besondere Rücksicht zu nehmen.

In den Versuchen wurde das Wasserstoffperoxyd nach der Duprey'schen Methode dargestellt, der in der Lösung vorhandene saure kohlensaure Baryt mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und die überschüssige Schwefelsäure mit Barytwasser vollständig entfernt.

Wird eine frisch bereitete wässerige Lösung von chemisch reinen Kaliumpermanganatkrystallen mit vollkommen säurefreiem Wasserstoffperoxyd versetzt, so nimmt die Lösung unter lebhafter Sauerstoffentwickelung eine tief kaffeebraune

---

*) mn (Mangantir) = 55, Mn (Manganid) = 110.

Farbe an; es setzt sich jedoch selbst nach langem Stehen kein Niederschlag ab. Diese Eigenschaft des Gelöstbleibens der durch Reduction des Kaliumpermanganats entstandenen Manganverbindungen ist bei der Anwendung von nicht vollständig neutralem Wasserstoffperoxyd leicht zu übersehen, wenn man das Verhalten der Lösung näher ins Auge fafst.

Die Lösung reagirt alkalisch; versetzt man dieselbe aber mit irgend einer mineralischen Säure, selbst nur bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, so entsteht in derselben augenblicklich eine braune voluminöse Fällung. Diese Eigenschaft ermöglicht, den Punkt zu bestimmen, wo die Kaliumpermanganatlösung vollständig zersetzt ist. Tropft man in die Lösung aus einer Pipette Wasserstoffperoxyd so lange zu, bis in einer Probe derselben auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr röthlich, sondern farblos erscheint, so erhält man einen Anhaltspunkt, um die Menge des anzuwendenden Wasserstoffperoxyds annähernd zu ermitteln. Die in der so bereiteten braunen Lösung vorhandene Manganverbindung ist sehr unbeständig. Es entsteht ein Niederschlag nicht nur bei Zusatz von Säuren, sondern auch durch Kalilauge, Silbernitrat und viele andere Salzlösungen; der Weingeist und auch selbst der Aether bewirken die Ausscheidung desselben. Auch beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade, oder beim Verdunsten unter der Luftpumpe kann der Niederschlag ebenfalls abgeschieden werden. Setzt man der Lösung einen grofsen Ueberschufs von Wasserstoffperoxyd zu, so verschwindet, wie bekannt, die hellbraune Farbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure, es tritt keine Fällung ein, und die Lösung enthält Manganürchlorür. Bringt man die braune Lösung aufs Filter, so wird die Manganverbindung unter Ausscheidung von Sauerstoff zersetzt; es bleibt auf dem Filter ein gelatinöser Niederschlag und

das Filtrat wird manganfrei. Der Zusatz von einer zweifachen, dreifachen oder vierfachen Menge des zuerst angewandten Wasserstoffperoxyds ändert nicht im Geringsten das Verhalten der Lösung gegen Reagentien. Behandelt man aber die nach dem Ansäuern der Lösungen abgeschiedenen Niederschläge mit concentrirter Salzsäure, so sieht man deutlich, dafs die Löslichkeit des Niederschlages mit der Menge des angewandten Wasserstoffperoxyds zunimmt; ein Beweis, dafs der Niederschlag mehr von dem leichtlöslicheren Manganidoxyd, als vom Manganperoxyd enthält, dafs also die in der Lösung vorhandenen Manganverbindungen mehr reducirt sind.

Bei der Darstellung des Niederschlages zu den in der Abhandlung des Herrn Professor Dr. Weltzien veröffentlichten Analysen wurde keine so grofse Rücksicht auf die ganz genaue Neutralisation des Wasserstoffperoxyds genommen; nach dem erwähnten Verhalten der Lösung gegen Säuren ist es jedoch erklärlich, dafs auch bei der Anwendung von sehr schwach saurem Wasserstoffperoxyd in der Kaliumpermanganatlösung eine Fällung augenblicklich zum Vorschein kommen mufste. Das damals zu den Versuchen angewandte Wasserstoffperoxyd war sehr schwach sauer; da jedoch die Abscheidung des Niederschlages von der freien Säuremenge, nicht von der Concentration des Wasserstoffperoxyds abhängig ist, so war wegen dem sehr geringen Säuregehalte eine bedeutende Menge desselben nöthig, um die vollständige Abscheidung des Niederschlages zu bewirken. Die Zersetzungsproducte der Uebermangansäure waren bei dieser Behandlung, wie wir sehen werden, mehr reducirt.

Um den Einflufs der verschiedenen Behandlung der Kaliumpermanganatlösung auf die Beschaffenheit des Niederschlages recht deutlich darzustellen, erlaube ich mir die in der Abhandlung des Hrn. Prof. Dr. Weltzien angegebenen (und in der nächstfolgenden Reihe mit 1. 2. 3. bezeichneten) Analysen

auf eine andere Weise zu berechnen und den neuerdings ausgeführten zuzufügen.

Bei den Analysen 1. 2. 3. wurde die Fällung durch unmittelbaren Zusatz von schwach saurem Wasserstoffperoxyd bewirkt.

Zu dem Niederschlage 4. wurde die Kaliumpermanganatlösung mit säurefreiem Wasserstoffperoxyd bis zum Verschwinden der röthlichen Färbung nach dem Ansäuern einer Probe derselben versetzt, dann der Lösung das zweifache Volum desselben Wasserstoffperoxyds zugefügt, und der Niederschlag mittelst Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden.

Zu dem Niederschlage 5. wurde die Kaliumpermanganatlösung mit säurefreiem Wasserstoffperoxyd bis zum Verschwinden der röthlichen Färbung, nach dem Ansäuern einer Probe der Lösung, versetzt und die Manganverbindung ohne ferneren Zusatz von Wasserstoffperoxyd durch Neutralisiren mit Salzsäure gefällt.

Der Niederschlag 6. wurde aus der ebenso wie bei 5. bereiteten Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbade erhalten.

Endlich zur Bildung des Niederschlages 7. war die Lösung 5. unter der Luftpumpe verdunstet.

In ungewogenen Mengen dieser Niederschläge wurde der active Sauerstoff nach der Bunsen'schen volumetrischen Methode aus den Mengen des ausgeschiedenen Jods berechnet und das Mangan durch Fällung (nach der Abscheidung der in geringer Menge immer beigemengten Kieselsäure) bestimmt.

Versuch	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
activer Sauerstoff	0,024	0,0402	0,0453	0,0313	0,0976	0,0831	0,0403
das mit dem activen Sauerstoff verbundene Manganüroxyd	0,178	0,2911	0,3011	0,1863	0,5819	0,4420	0,2040
Summa	0,202	0,3313	0,3464	0,2176	0,6795	0,5251	0,2443

Diese Zahlen stimmen eben so wenig auf Manganidoxyd wie auf Manganperoxyd. Nimmt man jedoch an, dafs diese Niederschläge aus Gemengen der genannten Manganverbindungen bestehen, so lassen sich die Mengen von jeder derselben indirect berechnen. Wäre die ganze vorhandene Menge des Mangans als Peroxyd in der Verbindung vorhanden, so würden die angewandten Niederschläge die folgenden Gewichte repräsentiren.

Das Manganüroxyd auf Peroxyd berechnet giebt die Werthe :

Versuch	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
mnO_2	0,218	0,3567	0,369	0,2289	0,713	0,5416	0,2507

Die Differenz aber zwischen den auf Manganperoxyd berechneten und den gefundenen Summen verhält sich zu dem in dem Gemenge vorhandenen Manganidoxyd so, wie die Differenz zwischen dem zweifach genommenen Moleculargewichte des Manganperoxyds und dem Moleculargewichte des Manganidoxyds zu dem Moleculargewichte des Manganidoxyds :

also 8 : 79 = Differenz : x

Versuch	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Die Differenzen sind	0,016	0,0254	0,0226	0,0113	0,0335	0,0165	0,0064

Rechnet man das aus, so ergeben sich die folgenden Werthe für das Manganidoxyd und das Manganperoxyd:

Versuch	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Manganidoxyd	0,158	0,2506	0,2282	0,1116	0,3308	0,1629	0,0642
Manganperoxyd	0,044	0,0805	0,1232	0,1060	0,3487	0,3622	0,1801

oder in Procenten:

Versuch	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Manganidoxyd	78,22	75,70	60,49	51,28	48,68	31,02	26,27
Manganperoxyd	21,78	24,30	39,51	48,72	51,32	68,98	73,73
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dafs die Niederschläge Gemenge von Manganidoxyd und Manganperoxyd sind, und dafs die Zersetzungsproducte des Kaliumpermanganats bei der Anwendung von säurehaltigem Wasserstoffperoxyd je nach der Concentration und dem Säuregehalte desselben verschieden sind; bei der Anwendung aber von vollkommen säurefreiem Wasserstoffperoxyd ist die Beschaffenheit der Zersetzungsproducte der Uebermangansäure von der Menge des zugesetzten Wasserstoffperoxyds, wie auch von der Behandlung der kaffeebraunen Lösung abhängig.

Bei der Betrachtung des allgemeinen Verhaltens der Kaliumpermanganatlösung gegen säurefreies Wasserstoffperoxyd ist man genöthigt, den Schlufs zu ziehen, dafs das Kaliumpermanganat vorübergehend zu saurem mangansaurem Kalium, dann unter Ausscheidung von Kaliumhydrat zu Manganperoxyd und Manganidoxyd allmälig reducirt wird, wobei die zwei letzten in löslicher Modification vorhanden sind. Es ist nicht gelungen, die Reduction so zu leiten, dafs man das

Manganperoxyd und das Manganidoxyd, jedes für sich in reinem Zustande erhielt, dagegen haben die Versuche, die in der Lösung vermuthlich vorhandene Mangansäure in eine für die Analyse zweckmäfsige Form zu bringen, günstigere Resultate gegeben. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd zur Kaliumpermanganatlösung das Kaliumpermanganat zuerst zu saurem mangansaurem Kali reducirt wird, und die weitere Zersetzung erst dann stattfindet, wenn die Uebermangansäure vollständig in Mangansäure übergeführt ist. Um das nachzuweisen, wurde, wie bei der Bereitung der analysirten Niederschläge erwähnt, das Wasserstoffperoxyd mit einer Pipette der Kaliumpermanganatlösung vorsichtig zugetropft, bis nach dem Ansäuern einer Probe der Lösung die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht röthlich, sondern farblos war. Die so bereitete Lösung giebt mit vielen Reagentien Niederschläge; es wurde aber nur der mit Silbernitrat erzeugte Niederschlag analysirt.

Getrocknet über Schwefelsäure ist der Niederschlag schwarz, von einem glänzenden muschligen Bruch; mit Salzsäure zersetzt er sich leicht ohne Erwärmen unter lebhafter Chlorentwickelung und Ausscheidung von Chlorsilber; ein Beweis, dafs der Niederschlag kein Gemenge von Manganperoxyd, Manganidoxyd und von Silberoxyd ist, denn ein solches Gemenge entwickelt bei der gewöhnlichen Temperatur nur kaum merkbare Spuren von Chlor. Der letztgenannten Eigenschaft wegen konnte der active Sauerstoff nicht direct bestimmt werden, man mufste sich mit der Annahme des Verlustes als activen Sauerstoff begnügen.

Die Analyse gab folgende Werthe:

0,676 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor durch Erhitzen auf 200° C. 0,0365 Grm. Wasser.

Mit Salzsäure behandelt gab die Substanz einen Rückstand von 0,3863 Grm. Chlorsilber = 0,3122 Silberoxyd.

Das aus dem Filtrate gefällte Mangan gab nach dem Glühen 0,256 Grm. Manganürmanganidoxyd = 0,237 Manganüroxyd.

Es wurden also gefunden :

Wasser	0,0365
Silberoxyd	0,3122
Manganüroxyd	0,2370
Summa	0,5857.

0,676 — 0,5857 = 0,0903 Grm. des activen Sauerstoffs.

Demnach :

Ag_2O . . . $\frac{0,3122}{232}$ = 1

H_2O . . . $\frac{0,0365}{18}$ = 1,5

mnO . . . $\frac{0,237}{71}$ = 2,49

activer O . . . $\frac{0,0903}{16}$ = 4,21.

Nach den gefundenen Werthen läfst sich die analysirte Substanz für saures mangansaures Silberoxyd annehmen.

Berechnet besteht das Salz aus :	pC.	Gefunden pC.
Ag_2O	50,88	46,18
2 mnO	31,14	35,25
4 O	14,04	13,33
H_2O	3,94	5,24
	100,00	100,00.

Die Abweichung von der normalen Zusammensetzung läfst sich durch eine geringe Beimengung von Manganperoxydhydrat oder Manganidoxydhydrat erklären.

Es ist möglich, dafs dieser Weg zur Darstellung anderer sauren mangansauren Salze sich anwenden läfst.

Carlsruhe, August 1866.

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Binitronaphtalin*);

von Dr. *A. Mühlhäuser*,
Assistent der Chemie am Polytechnikum zu Carlsruhe.

Die Einwirkung des Cyankaliums auf organische Nitroverbindungen ist bekanntlich zuerst im Jahr 1859 von Hlasiwetz **) studirt worden; er hatte gefunden, dafs beim Vermischen heifser wässeriger Lösungen von Trinitrophenylsäure und Cyankalium das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure entsteht, welchem er die Formel $C^8H^4KN^5O^6$ ertheilte. Die Aehnlichkeit der Salze dieser übrigens für sich nicht isolirbaren Säure mit denen der Purpursäure bestimmte ihn, dieselben mit dem Namen der isopurpursauren zu bezeichnen. Baeyer ***), der fast zu gleicher Zeit dieselbe Einwirkung studirte, nannte die Säure nach ihrer Entstehungsweise Pirocyaminsäure, stellte für deren Kaliumsalz die Formel $C^8H^2KN^5O^5$ auf und vermuthete, dafs in den von Hlasiwetz untersuchten Salzen noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten sei.

In der neuesten Zeit fand Finckh †), dafs die Chrysaminsäure bei derselben Behandlung das Kaliumsalz einer isolirbaren Säure von der Formel $C^9H^3N^3O^6 + 1^1/_2H^2O$ bildet, welche er Chrysocyaminsäure nannte.

Eben so ist es Pfaundler und Oppenheim ††) bei der Einwirkung des Cyankaliums auf die Dinitrophenylsäure gelungen, das Kaliumsalz einer neuen Säure zu erhalten,

*) C = 12, O = 16.

**) Diese Annalen CX, 289.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1859, S. 458.

†) Diese Annalen CXXXIV, 229.

††) Bullet. de la soc. chim. de Paris 1865, 499.

dessen Formel $C^8H^5KN^4O^4 + H^2O$ sich von der für das Kaliumisopurpurat von Hlasiwetz aufgestellten Formel gerade so unterscheidet, wie sich die Dinitrophenylsäure von der Trinitrophenylsäure unterscheidet, d. h. durch den Mehrgehalt von 1 H und den Mindergehalt von NO^2. Sie bringen defshalb die Benennung Metapurpursäure für ihre Säure in Vorschlag.

Allen diesen bisher angestellten Untersuchungen lagen nitrirte Säuren zu Grunde; es war defshalb von Interesse, wie sich wohl bei analoger Behandlungsweise anders constituirte nitrirte Verbindungen, besonders nitrirte Kohlenwasserstoffe, verhalten würden. Ich hatte defshalb schon vor einiger Zeit einen leicht rein und in gröfserer Menge darstellbaren nitrirten Kohlenwasserstoff, das Binitronaphtalin, in weingeistiger Lösung mit Cyankalium behandelt und als Product der Einwirkung jedesmal eine grüne Flüssigkeit erhalten, die im Wasserbad eingedampft einen dunkeln, spröden, harzartigen Rückstand liefs, der sich leicht in Alkohol mit sehr schön grüner Farbe löste. Es war damals der Gedanke in mir aufgetaucht, mit diesem Körper Färbeversuche an Seide und Wolle anzustellen, allein es zeigte sich, dafs die so erhaltene Färbung durchaus nicht meinen Hoffnungen entsprach; sie war sehr unschön und äufserst ungleich, sich bald mehr einem gelben oder braunen, bald mehr einem blauen Ton zuneigend. Diefs liefs mich vermuthen, dafs der grüne Farbstoff keine reine Verbindung, sondern ein Gemisch eines blauen Farbstoffes mit einer gelben oder bräunlichen Substanz sei; eine Vermuthung, die sich in der Folge als richtig erwies.

Pfaundler und Oppenheim führen am Schlusse ihrer oben erwähnten Abhandlung „über die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitrophenylsäure“ an, dafs sie u. A. auch Binitrobenzin und Binitronaphtalin mit Cyankalium behandelt

hätten, und dafs ersteres dadurch in eine rothe, letzteres in eine grüne Substanz verwandelt würde, dafs jedoch beide Körper sich durch ihre leichte Zersetzbarkeit der Untersuchung entzögen. Sie waren zweifelsohne zu der auch von mir erhaltenen Verbindung gelangt und hatten vermuthlich bei deren Analyse nicht übereinstimmende Werthe erhalten.

Durch die Arbeit der letztgenannten Verfasser angeregt, beschlofs ich meine einige Zeit unterbrochen gewesene Untersuchung wieder aufzunehmen, in der Absicht, die Reindarstellung der entstehenden Verbindung zu versuchen und durch die Analyse deren Zusammensetzung festzustellen. Nach mehrfachen Versuchen fand ich meine Vermuthung, dafs die grüne Substanz das Gemisch einer blauen und gelben sei, bestätigt, und es gelang mir, die blaue Verbindung zu isoliren, welche sich dann als das Kaliumsalz einer neuen Säure ergab.

Behufs Darstellung dieser Verbindung thut man gut daran, immer nur kleinere Quantitäten von Material auf einmal in Arbeit zu nehmen. Am Besten verfährt man so, dafs man in einem kleinen Kolben 3 Grm. feingepulverten Binitronaphtalins *) mit 38 Grm. Weingeist übergiefst, gut schüttelt und dann eine Lösung von 6 Grm. Liebig'schen Cyankaliums in 57 Grm. Wasser zufügt, wobei sofort eine lebhaft rothe, schon in der Kälte bald dunkelroth und schliefslich rothbraun werdende Färbung eintritt. Man erhitzt nun das Gemenge auf einem Sandbade unter öfterem Umschütteln bis zum Sieden; unter Ammoniakentwickelung nimmt die Anfangs

*) Das zu dieser Arbeit dienende reine Naphtalin stellte ich mir aus rohem, aus der hiesigen Gasfabrik stammendem Naphtalin durch fractionirte Destillation, Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus Aetheralkohol dar.

rothbraune Flüssigkeit allmälig eine braune, bräunlichgrüne, gelblichgrüne und schliefslich eine sehr schöne blaugrüne Farbe an. Ich will hier gleich anführen, dafs die Mengenverhältnisse der angewendeten Materialien durchaus nicht gleichgültig sind; ist z. B. der Wasserzusatz verhältnifsmäfsig zu grofs, oder sind die Lösungen zu concentrirt, so tritt die characteristische schön blaugrüne Färbung schliefslich nicht ein, die Flüssigkeit nimmt einen schmutziggelben oder gelblichgrünen Ton an und es resultiren dann gewöhnlich weiter gehende Zersetzungsproducte, schwarze, pechglänzende, spröde Massen, die sich in heifsem Alkohol mit grüner oder violettbräunlicher Farbe lösen.

Sobald also die erwähnte schön blaugrüne Färbung eingetreten ist, nimmt man den Kolben vom Sandbad weg, läfst ihn einige Minuten ruhig stehen, damit noch etwas unzersetztes Binitronaphtalin sich gut absetzen kann, und giefst dann die noch heifse Flüssigkeit vom Bodensatz ab in ein Becherglas. Nach etwa zwölfstündigem Stehen hat sich das rohe Kaliumsalz am Boden des Becherglases als eine dunkle, kupferglänzende Masse abgesetzt; man giefst nun die überstehende bräunlichgelbe, paracyanartige Producte enthaltende Flüssigkeit ab und wascht das hinterbliebene Kaliumsalz so oft mit kaltem Wasser, bis dieses rein blau abläuft.

Zur weiteren Reinigung löst man dasselbe in heifsem Wasser, filtrirt noch heifs durch ein genäfstes Filter, läfst das Filtrat erkalten und versetzt es dann mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat, wodurch die Verbindung unverändert als ein dunkelblauer Niederschlag gefällt wird. Letzteren löst man in heifsem Wasser, versetzt nach dem Erkalten abermals mit Kaliumcarbonat, wascht den Niederschlag mit kaltem Wasser, sammelt ihn auf einem Filter und trocknet ihn schliefslich über Schwefelsäure. Trotz dieser vielen Reinigungsoperationen enthält aber die Verbindung

immer noch etwas unzersetztes Binitronaphtalin, sowie eine bräunliche theerartige Substanz, von welchen Verunreinigungen sie nur durch oft wiederholtes Behandeln mit heifsem Aether befreit werden kann. Schliefslich über Schwefelsäure getrocknet, stellt sie eine dunkele Masse dar von starkem metallischem Kupferglanz, der besonders beim Reiben hervortritt.

Die Verbindung ist unlöslich in Aether, etwas löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, so wie in Alkohol mit prachtvoller blauer Farbe. Die tingirende Kraft ist sehr bedeutend, so dafs wenige Stäubchen der Verbindung genügen, um eine schon beträchtliche Menge von Wasser oder Alkokol noch deutlich blau zu färben. Aus der Lösung in heifsem Wasser wird sie durch eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat unverändert gefällt. Eine concentrirte heifse Lösung erstarrt oft bei langsamem Erkalten zu einer steifen Gallerte, ein Verhalten, wie es das chrysaminsaure Kalium zeigt.

In einer Probirröhre erhitzt, verpufft die Verbindung plötzlich mit röthlichem Licht, unter Verbreitung eines eigenthümlichen aromatischen, zugleich etwas an Cyanwasserstoffsäure erinnernden Geruches und unter Zurücklassung einer höchst voluminösen Kohle. Mit concentrirter Kalilauge erwärmt zersetzt sie sich mit tiefbraunrother Färbung und Ammoniakentwickelung. Mit concentrirter Schwefelsäure wird sie ebenfalls unter Zersetzung braunroth gefärbt, und auf Zusatz von Wasser fallen braune Flocken nieder.

Die nachfolgenden Analysen sind mit der bei 100° getrockneten Verbindung von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

1. 0,5013 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,9250 CO^2 und 0,1300 H^2O.

2 0,3163 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,577 CO^2 und 0,0802 H^2O.

3. 0,3924 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,7357 CO^2 und 0,1140 H^2O.

4. 0,3644 Grm. Substanz gaben 54,5 CC. N bei 748,5^{mm} Barometerstand und 19,5° C.

5. 0,5810 Grm. Substanz gaben 0,0600 KCl *).

6. 0,3165 Grm. Substanz gaben 0,0396 K^2SO^4 **).

In 100 Theilen :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	50,30	49,73	50,96	—	—	—
H	2,87	2,81	3,21	—	—	—
K	—	—	—	—	5,40	6,47
N	—	—	—	16,87	—	—

Hieraus berechnet sich die Formel $C^{28}H^{19}KN^8O^{10}$:

---

*) Die angewandte Menge Kaliumsalz wurde hierzu in heifsem Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, filtrirt und das Filtrat eingedampft und geglüht.

**) Der Alkaligehalt wurde hier durch Einäschern der Substanz bestimmt. Die Eigenschaft der letzteren, beim Erhitzen zu explodiren, macht grofse Vorsicht nothwendig und es ist selbst bei Anwendung grofser Tiegel kaum ein Verlust, veranlafst durch Umherfliegen von Aschentheilchen, zu vermeiden. Um letzterem vorzubeugen, wandte ich ein Verfahren an, das für die Alkalibestimmung vieler derart sich verhaltender organischer Körper empfehlenswerth sein dürfte. Ich brachte die abgewogene Substanz in den gewogenen Platintiegel, versetzte sie mit etwas concentrirter Schwefelsäure, wodurch besonders beim Erwärmen im Wasserbade eine Zersetzung eintritt, dampfte die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig ab, mengte nun die zurückbleibende schwer verbrennliche Kohle mit etwas gelbem Quecksilberoxyd, glühte, bis der Rückstand vollständig weifs geworden, setzte nach dem Erkalten noch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, glühte nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure abermals und bestimmte schliefslich das Gewicht des zurückgebliebenen Kaliumsulfats.

	berechnet		gefunden (Mittel der Versuche)
C^{28}	336	50,44	50,33
H^{19}	19	2,85	2,96
K	39,2	5,88	5,93
N^{3}	112	16,81	16,87
O^{10}	160	24,02	—
	666,2	100,00.	

Es ist diese Verbindung also das Kaliumsalz einer neuen Säure, für die ich, ihrer Bildungsweise entsprechend und analog den Bezeichnungsweisen Baeyer's und Finckh's, die Benennung Naphtocyaminsäure in Vorschlag bringe.

Das entsprechende Ammoniumsalz erhält man durch Zusatz einer concentrirten Salmiaklösung zu einer Lösung des Kaliumsalzes als einen krystallinischen, in heifsem Wasser, sowie in Alkohol löslichen Niederschlag.

Baryumsalz. — Wenn man eine wässerige Lösung des Kaliumnaphtocyaminats mit einer Lösung eines Baryumsalzes, z. B. Chlorbaryum versetzt, so fällt das Baryumsalz als ein tief dunkelblauer Niederschlag heraus. Getrocknet nimmt es, wie die Kaliumverbindung, einen schönen kupferrothen Metallglanz an; es ist in kaltem Wasser und in Aether unlöslich, etwas mehr löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in heifsem Weingeist, sowie in einer Mischung von Weingeist und Wasser. Gegen kochende Kalilauge scheint es weniger empfindlich zu sein, als das Kaliumsalz; es scheidet sich dabei Anfangs eine dunkele theerige Masse aus, die sich in Alkohol wieder mit blauer Farbe löst, wie es scheint unverändertes Baryumsalz. Erst nach längerem Kochen zersetzt sich das Salz unter Ammoniakentwickelung. Beim Erhitzen im Röhrchen verpufft es unter denselben Erscheinungen, wie das Kaliumsalz.

Die Analyse wurde mit bei 100° C. getrocknetem Salz angestellt :

1. 0,3895 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,701 CO^2 und 0,1086 H^2O.
2. 0,3258 Grm. Substanz gaben 47 CC. N bei 19,5° C. und 745^{mm} Barometerstand.
3. 0,6676 Grm. Substanz gaben 0,1079 $BaSO^4$.

Es ergiebt sich hieraus die Formel $C^{28}H^{16}BaN^8O^9$:

	berechnet		gefunden
C^{28}	336	49,67	49,03
H^{16}	16	2,36	3,08
Ba	68,5	10,13	9,49
N^8	112	16,55	16,20
O^9	144	21,29	—
	676,5	100,00.	

Chlorcalciumlösung erzeugt in der Kaliumverbindung keinen Niederschlag; das Calciumsalz ist demnach in Wasser löslich.

Eine Lösung von Bleiacetat bringt in der Lösung des Kaliumnaphtocyaminats einen sehr voluminösen Niederschlag des Bleisalzes hervor; dasselbe ist in kochendem Wasser unlöslich, dagegen löslich in heifsem Alkohol.

Sublimatlösung giebt mit dem Kaliumsalz eine schmutzig-rothe Färbung.

Ferner giebt das Kaliumsalz Niederschläge mit Kupfer- und Silbersalzen.

Das *Silbersalz* bildet nach dem Trocknen eine spröde, bronceartig metallisch glänzende Masse, die beim Erhitzen mit grofser Lebhaftigkeit verpufft. Es ist selbst in heifsem Wasser unlöslich und eben so fast unlöslich in heifsem Alkohol, der übrigens hierdurch etwas violett gefärbt wird.

0,6336 Grm. Silbersalz gaben 0,1605 metallisches Silber = 25,33 pC. Silber; die Formel $C^{28}H^{16}Ag^2N^8O^9$ würde 26,21 pC. Silber verlangen.

Naphtocyaminsäure. — Das Kaliumsalz ist aufserordentlich empfindlich gegen freie Säuren; eine Spur Säure ist

schon im Stande, die rein blaue Färbung dessen Lösung grünstichig zu machen. Bei Zusatz einer genügenden Menge einer verdünnteren Säure, z. B. verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zu einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes färbt sich die Flüssigkeit sofort bräunlichgelb, unter gleichzeitiger Abscheidung eines tief dunkelbraunen Niederschlags, der freien Naphtocyaminsäure. Getrocknet stellt dieselbe eine schwarze glänzende Masse dar, unlöslich in Aether, äufserst wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, sowie in einer Mischung von Alkohol und Wasser, diesen Lösungsmitteln eine hell bräunlichgelbe Farbe ertheilend. Leicht löslich ist sie dagegen in Amylalkohol und zwar mit dunkelrothbrauner Farbe. Ihre Lösung ist äufserst empfindlich gegen Basen; die Anwesenheit schon sehr geringer Mengen letzterer färben dieselbe grün bis blau.

Behufs der Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet.

1. 0,4045 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,8219 CO^2 und 0,1377 H^2O.
2. 0,2589 Grm. Substanz gaben 42,5 CC. N bei 17° C. und 745^{mm} Barometerstand.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C^{28}H^{18}N^8O^9$:

	berechnet		gefunden
C^{28}	336	55,08	55,37
H^{18}	18	2,95	3,78
N^8	112	18,36	18,65
O^9	144	23,61	—
	610	100,00.	

Bei der Vergleichung der empirischen Formel der Naphtocyaminsäure mit den empirischen Formeln ihrer entsprechenden Verbindungen mit Kalium, Baryum und Silber zeigt es sich, dafs die Säure eine zweibasische ist und dafs das Kaliumsalz noch 1 Wasser enthält, während das Baryum- und Silbersalz wasserfrei sind.

Naphtocyaminsäure	$C^{28}H^{18}N^8O^9$
Kaliumsalz	$C^{28}H^{17}KN^8O^9 + H^2O$
Baryumsalz	$C^{28}H^{16}BaN^8O^9$
Silbersalz	$C^{28}H^{16}Ag^2N^8O^9$.

Was die Bildung der Säure betrifft, so läfst sie sich einfach ausdrücken durch die Gleichung :

$$2(C^{10}H^6N^2O^4) + 12\,CNH + 9\,H^2O = C^{28}H^{18}N^8O^9 + 4\,CO^2 + 8\,NH^3$$

Binitronaphtalin — Naphtocyaminsäure.

Die bereits erwähnte grofse Empfindlichkeit des Kaliumsalzes gegen Säuren lassen trotz der schönen Farbe seiner Lösung eine Verwendung desselben in der Färberei nicht zu. Aber gerade diese Eigenschaft macht das Kaliumnaphtocyaminat einerseits und die Naphtocyaminsäure andererseits zu äufserst scharfen und darum werthvollen Reagentien zur Nachweisung von Säuren und Basen.

v. Babo *) und kürzlich Schönbein **) haben gelegentlich ihrer ausführlichen Untersuchungen über die Irisine und das Cyanin gezeigt, dafs diese Farbstoffe rücksichtlich ihrer Empfindlichkeit gegen Säuren und alkalische Basen alle bisher bekannten derartigen Reagentien weit übertreffen. Vergleichsweise habe ich einige Versuche Schönbein's mit Anwendung der von mir erhaltenen Verbindungen wiederholt und gefunden, dafs die letzteren dem Cyanin in diesem Verhalten kaum nachstehen dürften. Eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung der Naphtocyaminsäure, die eine hell nankinggelbe Farbe besitzt, wurde mit Wasser, das unmittelbar vorher mit Bleiglätte zusammengerieben und hierauf von letzterer wieder abfiltrirt worden war, versetzt; die Flüssigkeit nahm sofort einen blauen Ton an. Magnesia verhält sich eben so.

---

*) Journ. f. pract. Chem. LXXII, 78.

**) Daselbst XCV, 385 und besonders 449.

Es dürfte sich somit auch die Anwendung des Kaliumsalzes, sowie der freien Naphtocyaminsäure an Stelle des Lackmusfarbstoffes empfehlen, besonders da es hierzu nicht der vollkommenen Reinheit des Naphtocyaminats bedarf.

Carlsruhe, im September 1866.

Ueber Styphninsäure- oder Oxypikrinsäure-äther;

von *J. Stenhouse* *).

Die Styphninsäure, welche ich für die Darstellung dieser Verbindung anwendete, war erhalten durch die Einwirkung von Salpetersäure auf den concentrirten Extract von Sapanholz, welcher in grofsen Mengen für die Anwendung in Kattundruckereien dargestellt wird. Für die Bereitung der Styphninsäure aus Sapanholz-Extract befand ich das folgende Verfahren als das beste.

20 Volumtheile Salpetersäure, von 1,36 spec. Gew., werden in einer geräumigen, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Retorte erhitzt; 120 Volumtheile des concentrirten wässerigen Extractes werden nach und nach zugesetzt, und das Ganze wird 3 bis 4 Stunden lang digerirt, unter Zurückgiefsen der übergegangenen schwachen Säure. — Die so erhaltene gelbe Lösung wird zuerst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade eingedampft, bis sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat. — Dieser Syrup wird

*) Journal of the Chemical Society [2] IV, 236.

nach und nach zu 4 Volumtheilen Salpetersäure, von 1,45 spec. Gew., gesetzt, welche vorher bis zu dem Siedepunkt in einer Retorte erhitzt wurden; 4 weitere Volumtheile Säure werden angewendet zum Auswaschen der Abdampfschale; das Ganze wird dann 4 bis 5 Stunden lang digerirt; etwa 3 Theile Säure werden abdestillirt; der Rückstand in der Retorte wird in ein Becherglas gebracht, die Retorte mit etwas kaltem Wasser (ungefähr 4 Theilen) ausgewaschen; die Flüssigkeit wird von der sandigen Styphninsäure abgegossen; 4 weitere Theile Wasser werden zugesetzt; das Ganze wird wohl umgerührt; die Flüssigkeit wird wiederum abgegossen, und die rohe Styphninsäure auf ein Filter zum Abtropfen gebracht. Aus den Waschwassern erhält man durch Eindampfen derselben auf dem Wasserbad und abermaliges Digeriren mit Salpetersäure noch eine kleine weitere Menge Styphninsäure.

Die auf diese Art gewonnene rohe Styphninsäure wird mit etwa 16 Theilen Wasser in einen Kolben gebracht, zum Sieden erhitzt, und nach und nach eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium zugesetzt. Wenn etwa die Hälfte von der richtigen Menge der Lösung von kohlensaurem Kalium zugesetzt ist, löst sich die Styphninsäure vollständig auf, aber auf Zusatz von mehr von der Lösung scheidet sich eine beträchtliche Menge styphninsaures Kalium aus. Sobald das Ganze eine entschieden alkalische Reaction zeigt, wird für einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann abkühlen gelassen, wo das styphninsaure Kalium auskrystallisirt. Dieses wird auf ein Filter gebracht und mit einer kleinen Menge kalten Wassers gewaschen. Nach 1- oder 2maligem Umkrystallisiren wird das Kaliumsalz in vollkommen reinem Zustand erhalten. — Durch Behandlung einer heifsen Lösung des Kaliumsalzes mit Salpetersäure läfst sich vollkommen reine Styphninsäure leicht darstellen.

Einwirkung des Chlors auf Styphninsäure. — Setzt man Styphninsäure zu einer kalten Lösung von unterchlorigsaurem Calcium, so wird Chlorpikrin entwickelt. In dieser Beziehung verhält sich die Styphninsäure der Pikrinsäure ganz ähnlich, aber bei Anwendung von Hitze wird die ganze Menge der Styphninsäure so zersetzt, dafs Chlorpikrin und Kohlensäure die einzigen Producte sind.

Wird Styphninsäure eine Zeit lang mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium erhitzt, so erleidet sie vollständige Zersetzung, wobei Chlorpikrin, aber nicht eine Spur Chloranil gebildet wird. Pikrinsäure bildet bei ähnlicher Behandlung bekanntlich beide Producte, Chloranil und Chlorpikrin.

Da also die Styphninsäure nicht fähig ist, Chloranil zu liefern, und da die Producte der Einwirkung reducirender Agentien so verschieden von denen sind, welche die Pikrinsäure giebt, so ist die Styphninsäure nicht, wie diefs Erdmann irriger Weise annahm, lediglich oxydirte Pikrinsäure, sondern sie mufs einen ganz andersartigen, mit dem der Pikrinsäure in Nichts zusammenhängenden Kern besitzen.

Styphninsäureäther. — Das für die Darstellung dieser Aetherart angewendete styphninsaure Silber war aus dem Kaliumsalz erhalten durch Lösen desselben in etwa 20 bis 25 Theilen heifsen Wassers, Fällen mit schwach überschüssigem salpetersaurem Silber, Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser, in welchem er nur wenig löslich ist, und Trocknen bei mäfsiger Temperatur. Das so erhaltene styphninsaure Silber wird in einen mit langer Kühlröhre versehenen Kolben gebracht und mit 5 Theilen Jodäthyl übergossen; die Einwirkung wird durch 5 bis 10 Minuten langes Erhitzen im Wasserbade vervollständigt. Nach dem Erkalten wird an der Stelle der verticalen Kühlröhre eine kurze, nach unten gebogene aufgesetzt und das überschüssige Jodäthyl abdestillirt.

Der Rückstand wird dann mit heifsem Weingeist behandelt, welcher den Styphninsäureäther auszieht und ihn bei dem Erkalten in breiten Krystallen ausscheidet. Nach 2- oder 3maligem Umkrystallisiren wird dieser Aether im vollkommen reinen Zustand erhalten. Er krystallisirt in langen Blättern, welche frisch dargestellt fast farblos sind, aber dem Licht ausgesetzt sich rasch orangebraun färben. Er schmilzt bei 120,5°, und einer höheren Temperatur ausgesetzt verflüchtigt er sich, während er zugleich theilweise Zersetzung erleidet. Auf Platinblech erhitzt brennt er mit heller Flamme, doch ohne rasches Abbrennen zu zeigen. Er ist löslich in Alkohol und in Aether, mehr noch in Benzol, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Mit Kalilösung erhitzt wird er zersetzt unter Bildung von styphninsaurem Kalium und Alkohol. — Die im leeren Raume getrocknete Substanz ergab bei der Analyse der Formel $\left.\begin{matrix}C_6N_3O_6H\\2\,C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$ entsprechende Resultate:

	berechnet		gefunden	
C_{10}	120	39,87	39,85	39,84
H_{11}	11	3,66	3,72	3,80
N_3	42	13,95	—	—
O_8	128	42,52	—	—
	301	100,00.		

Chrysamminsäureäther. — Ich habe auch diese Aetherart durch Behandlung von chrysamminsaurem Silber mit Jodäthyl erhalten. Sie krystallisirt in Nadeln. Ich hoffe bald die Analyse und die Beschreibung dieser Substanz geben zu können.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Analysen wurden durch meinen Assistenten, Herrn C. E. Groves, ausgeführt.

Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf den Schwefelsäureäther;

von *Adolph Claus.*

Es schien mir für die Frage nach der Atomigkeit des Schwefels von Interesse zu sein, die Reaction, die Jodäthyl bei Gegenwart von überschüssigem Zink auf den neutralen Schwefelsäureäther ausübt, genauer zu studiren. Ich bin dabei zu dem Resultate gekommen, dafs *äthylschweflige Säure* gebildet wird, das heifst ein Product, das sich von der schwefligen Säure ableitet, indem eine Affinität des Schwefelatomes durch Aethyl gesättigt ist, nach der Formel $S\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta\\ \Theta H\end{matrix}$, in welcher Schwefel (= 32) als 4atomig angesehen ist. Da in einem neueren Hefte dieser Annalen (CXXXIX, 364) von Wischin derselbe Körper, auf einem anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Schwefelsäureanhydrid erhalten, beschrieben ist, so beeile ich mich, die von mir ausgeführte Untersuchung schon jetzt kurz mitzutheilen, wenn ich mit derselben auch noch nicht vollständig zum Abschlufs gekommen bin.

Vollständig getrockneter Schwefelsäureäther, der nach der gewöhnlichen Methode, durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in stark abgekühlten wasserfreien Aether, dargestellt war, wurde in einem Kolben mit einem Ueberschufs von Jodäthyl (ich habe in den zu beschreibenden Versuchen mehr als 2 Aeq. Jodäthyl auf 1 Aeq. des Aethers angewandt) zusammengebracht und nun granulirtes Zink hinzugefügt. Der Kolben wurde gut verschlossen und bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, von Zeit zu Zeit wurde umgeschüttelt. Nach etwa 48 Stunden bemerkte man eine

Veränderung des Inhaltes, er war dickflüssiger geworden, und nach weiteren 2 Tagen hatte er sich in eine compacte, pflasterähnliche Masse verwandelt, die durch Schütteln sich nicht mehr von den Zinkstücken entfernen liefs. Der Geruch nach Jodäthyl machte sich noch in hohem Grade bemerkbar, doch liefs sich nach weiterem 2tägigem Stehen darin kein Unterschied beobachten. Bei einem zweiten Versuch, den ich unter denselben Verhältnissen anstellte, habe ich, nachdem die Reaction wieder so weit verlaufen war, den Kolben mit einem umgekehrt stehenden Liebig'schen Kühler verbunden und seinen Inhalt längere Zeit im Wasserbad auf 100° C. erhitzt. Es traten dabei, während die Masse im Kolben zu einer dicklichen Flüssigkeit geschmolzen war, im Kühlrohr Tropfen von abdestillirtem Jodäthyl auf, die natürlich immer wieder zurückflossen, deren Menge aber keine Verminderung mehr zu erleiden schien. In der That zeigte sich bei der späteren Untersuchung durchaus kein Unterschied, mochte das Erhitzen vorgenommen oder unterlassen sein. Es ist also, wie sich daraus ergiebt, nach 3–4tägigem Stehen in mittlerer Temperatur die Einwirkung beendigt. — Das gebildete Product ist, wie erwähnt, eine feste harzartige Masse von eigenthümlich dunkelgrüner Farbe; es läfst keinen andern Geruch als den nach Jodäthyl erkennen und schmilzt beim Erwärmen zu einer zähen Flüssigkeit. Bringt man es mit Wasser in Berührung, so tritt unter sehr bedeutender Wärmeerzeugung eine heftige Reaction ein: es entwickelt sich neben dem abdestillirenden Jodäthyl ein Gas, das ich noch nicht weiter untersucht habe, und Zinkoxydhydrat scheidet sich in bedeutender Menge aus. In der Voraussetzung, dafs natürlich hierbei ein neuer Aether abgeschieden würde, und in der Befürchtung, dafs dieser durch die Gegenwart des Wassers bei der heftigen Reaction zersetzt werden möchte, habe ich die letztere möglichst zu mäfsigen

gesucht, einmal dadurch, dafs ich das Gefäfs von aufsen stark abkühlte und nur in sehr kleinen Portionen recht kaltes Wasser zufügte, und dann noch dadurch, dafs ich mit diesem zugleich immer gewöhnlichen Aether zugofs, der die löslichen Substanzen vor der directen, allzu energischen Einwirkung des Wassers schützte. So erhielt ich denn, wenn bei weiterem Zusatz von Wasser keine Reaction mehr eintrat, also die Zersetzung als beendigt anzusehen war, aufser den unangegriffenen Zinkstücken und einem schweren weifsen Niederschlag, der aus reinem Zinkoxydhydrat bestand, zwei Flüssigkeitsschichten : eine untere wässerige, und eine leichtere ätherische. In der wässerigen Auflösung befindet sich Jodzink, schwefelsaures und etwas schwefligsaures Zinkoxyd; von einem organischen Zinksalz war keine Spur nachzuweisen. — Die ätherische Lösung wurde Behufs ihrer weiteren Untersuchung nochmals mit Wasser gewaschen, dann 24 Stunden zum Trocknen über Chlorcalciumstücke gebracht und, nachdem sie von diesen vorsichtig abgegossen war, zunächst im Wasserbade destillirt. Was unter 100° überging, ist Aether und etwas Jodäthyl; ob Alkohol dabei ist, habe ich noch nicht mit Sicherheit feststellen können, doch halte ich es für sehr wahrscheinlich, dafs sich solcher bei der Zersetzung mit Wasser gebildet haben mag; ob dabei etwa auch Aether entstanden sei, ist eine Frage, die bei der erwähnten Ausführung des Versuchs sich nicht entscheiden läfst.

Das, was bei dem Erhitzen auf 100° C. in der Retorte zurückgeblieben war, mochte dem Volumen nach etwa $^2/_3$ des angewandten Schwefelsäureäthers betragen; es war eine bräunlich gefärbte, ölartige Flüssigkeit; die den pfefferminzartigen Geruch des Schwefelsäureäthers noch zeigte. Bei der Destillation, die in einer kleinen Retorte über freier Flamme möglichst schnell vorgenommen wurde, fingen etwa bei 120° die ersten Tropfen an überzugehen; dann aber stieg

bei beschleunigtem Destilliren die Temperatur sehr rasch auf 220° C., wobei die letzten wieder gelblich gefärbten Tropfen übergingen, während in der Retorte ziemlich viel einer verkohlten Masse zurückblieb und sich der ganze Destillationsapparat mit Schwefligsäuredämpfen gefüllt hatte. Von dem Oele selbst war durch die Destillation etwa $^1/_4$ verloren gegangen, und ich konnte es nicht wagen, da mir keine grofsen Mengen für meine Untersuchung zu Gebote standen, eine zweite Rectification vorzunehmen. Danach kann ich nicht entscheiden, ob ein Theil dieses Aethers unzersetzt destillirbar ist und ob die Zersetzungsproducte blofs vom Schwefelsäureäther herrühren, der sich der Einwirkung des Jodäthyls und Zinks entzogen hatte; doch möchte ich es fast glauben, da noch unveränderter Schwefelsäureäther in dem erhaltenen Destillat enthalten war. Jedenfalls war es fraglich, ob ich auf dem Wege mehrfach wiederholter Rectificationen hätte zu einem reinen Producte kommen können, das für die Analyse und die weitere Untersuchung genügt hätte; daher habe ich es vorgezogen, die ganze Menge des gewonnenen Oeles zu verseifen, und zwar mit Barythydrat, das die einfachste Methode darzubieten schien, um zugleich etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen. Die Verseifung mit Barythydrat gelingt denn auch sehr leicht; schon nach zweistündigem Kochen war keine Spur des Aethers mehr wahrzunehmen, während sich neben entstandenem kohlensaurem Baryt (natürlich von der Kohlensäure der Luft herrührend) schwefelsaurer Baryt ausgeschieden hatte; der Beweis, dafs noch unveränderter Schwefelsäureäther vorhanden gewesen war. Während des Verseifens hatte ich Sorge getragen, dafs nie ein grofser Ueberschufs von Aetzbaryt in der Lösung war, und wenn die alkalische Reaction verschwand, habe ich von Neuem kleine Mengen des Barythydrats hinzugefügt, um so zu vermeiden, dafs das gebildete Barytsalz nicht durch

Einfluſs von überschüssiger Base eine Zersetzung erleiden möchte. So bekam ich denn auch eine wässerige Flüssigkeit, die nur sehr wenig alkalisch reagirte; sie wurde heifs mit Kohlensäure übersättigt, filtrirt und dann Anfangs im Wasserbad, zuletzt über Schwefelsäure im Exsiccator eingedunstet. Dabei hinterblieb ein prachtvoll perlmutterglänzendes, krystallinisches Barytsalz, dessen Analysen zu der Formel $Ba.C_4H_{10}S_2O_4$ führten. Es enthält diese Barytverbindung Krystallwasser, das ich aber noch nicht genauer habe bestimmen können, weil das Salz, in Wasser sehr leicht löslich, nur beim vollständigen Eindunsten seiner Lösung krystallinisch erhalten werden kann, wobei in den einzelnen Theilen immer Mutterlauge eingeschlossen bleibt; doch habe ich bei den verschiedenen Bestimmungen, auch wenn das Salz lange im Exsiccator gestanden hatte, keinmal weniger als 16 pC. Wasser gefunden, was also für obige Formel wenigstens 3 Moleculen Wasser entspricht.

Die Resultate, welche die bei 100° C. getrocknete Substanz bei den verschiedenen Analysen lieferte, sind folgende :

0,3196 Grm. gaben beim Glühen mit Salpetersäure 0,2325 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1368 Grm. oder 42,8 pC. Baryum.

Ebenso gaben 0,8646 Grm. 0,6206 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,366 Grm. oder 42,3 pC. Baryum.

Ferner gaben 0,6450 Grm. 0,4736 schwefelsauren Baryt, also 0,2789 Grm. oder 43,2 pC. Baryum.

0,530 Grm. lieferten nach dem Kochen mit conc. Salpetersäure und beim Ausfällen der freien Schwefelsäure mit Chlorbaryum zusammen 0,766 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,105 Grm. oder 19,8 pC. Schwefel.

Bei der Verbrennung gaben 0,573 Grm. 0,310 Kohlensäure und 0,1620 Wasser, entsprechend 0,084 Grm. oder 14,6 pC. Kohlenstoff und 0,018 Grm. oder 3,2 pC. Wasserstoff.

	berechnet		gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
Ba	137,6	42,5	42,8	42,3	43,2	—	—
C_4	48	14,8	—	—	—	—	14,6
H_{10}	10	3,09	—	—	—	—	3,2
S_2	64	19,8	—	—	—	19,8	—
O_4	64	19,8	—	—	—	—	—
	323,6	99,99.					

Andere Salze der äthylschwefligen Säure habe ich bis jetzt noch nicht dargestellt; nur sei noch das Folgende erwähnt, das ich bei einem Versuche, das Silbersalz darzustellen, beobachtete. Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung des äthylschwefligsauren Baryts mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht sofort ein dicker, weifser, käsiger Niederschlag, der in Wasser, selbst in kochendem, sehr schwer löslich scheint und beim längeren Erhitzen sich vollständig zersetzt, unter Abscheidung von metallischem Silber. — Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure (ich hatte allerdings salpetrige Säure haltendes Salpetersäurehydrat in Anwendung gebracht) wird der äthylschwefligsaure Baryt vollständig zersetzt; es scheidet sich gleich, noch bevor die Flüssigkeit zum Sieden gekommen ist, schwefelsaurer Baryt aus, und, wie die oben angeführte Schwefelbestimmung beweist, ist schliefslich nach dem Eindampfen aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. Bei dieser Oxydation eines äthylschwefligsauren Salzes scheint sich nicht zuerst Aethylschwefelsäure zu bilden, wie es Wischin für die Behandlung der freien Säure mit Salpetersäure nachgewiesen hat.

Was die Art und Weise anbetrifft, in welcher die Reaction des Jodäthyls und Zinks auf Schwefelsäureäther verläuft, so bin ich noch nicht im Stande, Etwas näheres darüber mit Sicherheit anzugeben; doch möchte ich es wohl kaum bezweifeln, dafs sich, ganz so wie in dem Frankland-

Duppa'schen Versuchen mit Oxaläther *), zunächst ein zinkhaltiges Derivat des Aethers bildet; dafür spricht entschieden die Thatsache, dafs sich beim Zersetzen des erhaltenen Productes mit Wasser auf einmal eine so grofse Menge Zinkoxydhydrat abscheidet. Will man im Schwefelsäurehydrat den Schwefel sechsatomig annehmen, so würde sich die Reaction in folgender Weise auffassen lassen :

$$S\begin{matrix}O\\O\\OC_2H_5\end{matrix}^{OC_2H_5} + 3Zn + 2(C_2H_5J) = S\begin{matrix}O\\O\\OC_2H_5\end{matrix}^{OZnC_2H_5} + Zn\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + ZnJ_2$$

und beim Zusammenbringen mit Wasser folgt dann :

$$S\begin{matrix}O\\O\\OC_2H_5\end{matrix}^{OZnC_2H_5} + OH_2 = S\begin{matrix}O\\O\\OC_2H_5\end{matrix}^{C_2H_5} + Zn\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Zugleich würde sich natürlich auch das Zinkäthyloäthylat mit Wasser in Zinkoxydhydrat und Alkohol zerlegen.

Man sieht, es beruht der Unterschied zwischen der Zersetzung, wie sie die Oxalsäure nach Frankland und Duppa erleidet, und dieser Zersetzung des Schwefelsäureäthers darin, dafs bei der letzteren ein Sauerstoffatom der Schwefelsäure austritt, ohne ersetzt zu werden, dafs dagegen für Hydroxyl der Säure ein Atom Aethyl eintritt; in der Oxaläure bleibt dieses Hydroxylatom unverändert, während das durch Zink entzogene Sauerstoffatom durch 2 Atome Aethyl ersetzt wird. Nach dieser Betrachtungsweise ist natürlich die Annahme unerläfslich, dafs der *sechsatomige* Schwefel in *vieratomigen* übergeht.

Man kann aber auch eben so gut das Schwefelsäurehydrat von dem viervalenten Schwefelatom ableiten, indem man seine chemische Structur gemäfs der folgenden Formel auffafst : $S\begin{matrix}O\\O\text{-}OH\end{matrix}^{OH}$; das heifst an eine Schwefelaffinität ist 1 Atom

*) Diese Annalen CXXXV, 38.

Hydroxyl, an zwei weitere ist ein Atom Sauerstoff mit seinen zwei Valenzen, und endlich an die vierte Schwefelaffinität ist ein Sauerstoffatom mit nur einer Valenz gelagert, während dessen zweite Valenz ein zweites Atom Hydroxyl bindet; es tritt in dieser Formel die Verschiedenheit der zwei Hydroxylatome, wie sie sich in manchen Reactionen der Schwefelsäure zu erkennen giebt, deutlich hervor, und namentlich die oben ausgeführte Reaction läfst sich sehr einfach nach ihr ableiten, indem für die ganze Atomengruppe (Θ-ΘH) ein Atom Aethyl sich an den Schwefel anlagert; doch läfst sich zur Zeit kaum etwas Bestimmtes darüber sagen, in wie weit die Annahme eines sechsatomigen Schwefels gerechtfertigt oder nothwendig ist.

Zum Schlufs möchte ich noch hervorheben, dafs, wenn bei der beschriebenen Reaction, wie kaum zu bezweifeln ist, zuerst der Aethylschwefligsäureäther entstanden ist, die weitere Untersuchung dieser Verbindung von besonderem Interesse sein möchte, insofern von Oefele*) unter der Bezeichnung von Diäthylsulfan eine isomere krystallinische Substanz $\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right| S\Theta_2\Big)$ beschrieben worden ist.

Freiburg im Breisgau, September 1866.

---

* Diese Annalen CXXXII, 88.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers;

von *Adolf Lieben.*

(Vorläufige Anzeige.)

Seit langer Zeit bin ich damit beschäftigt, eine neue Methode zu suchen, welche gestatten würde von den niedrigeren Alkoholen synthetisch zu den höheren emporzusteigen, und zwar in solcher Weise, dafs durch die Art ihrer Entstehung zugleich eine klare Einsicht in die Constitution der synthetisch erhaltenen Körper gewonnen würde. Als Mittels, um in den homologen Reihen emporzusteigen, bediene ich mich der Zinkverbindungen der Alkoholradicale, indem ich dieselben auf Chlorsubstitutionsproducte einwirken lasse. Unter den zahlreichen Reihen homologer Verbindungen, die mit der gewissermafsen als Centralreihe zu betrachtenden Reihe der Alkohole parallel laufen und die grofse Classe der sogenannten Fettkörper bilden, schien mir die Reihe der einfachen Aether für das Gelingen meines Planes die besten Aussichten auf Erfolg zu bieten. Ich hielt es nämlich für wahrscheinlich, dafs die Zinkverbindungen der Alkoholradicale mit gechlorten Aethern zusammengebracht ihre Einwirkung auf das Chlor beschränken und nicht auch auf den Sauerstoff erstrecken würden, während sich letztere Art der Einwirkung bei den Chlorderivaten anderer homologer Reihen, z. B. der Alkohole, fetten Säuren, Aldehyde, voraussehen liefs *). Aus demselben Grunde, nämlich um Complication

*) Zur Zeit, da der Plan zu obiger Arbeit gefafst wurde, d. i. 1858, waren die betreffenden Arbeiten von Freund, Rieth und Beilstein, Borodine, Butlerow u. s. w. noch nicht bekannt. Obige Voraussicht ist im Allgemeinen dadurch bestätigt worden.

zu vermeiden und um dem theoretischen Verständnisse leichter zugängliche Resultate zu erzielen, war es auch wünschenswerth, von den in der Reihe *niedrigsten* Aethern und wieder von den *ersten* Chlorsubstitutionsproducten derselben auszugehen. Leider bot mir die Bereitung des einfach-gechlorten Methyläthers unerwartete Schwierigkeiten, die mich seiner Zeit veranlafsten, wenigstens für das Erste den kurz vorher entdeckten einfach-gechlorten Aethyläther zum Ausgangspunkt zu wählen. Dadurch aber ward ich in die Nothwendigkeit versetzt, zunächst ein mühsames Studium des gechlorten Aethyläthers vorzunehmen, um seine Constitution zu erforschen. Die Arbeit, die ich in einzelnen Mittheilungen nun successive veröffentlichen werde, zerfällt dem entsprechend in zwei Theile. Der eine Theil bezieht sich auf den gechlorten Aethyläther, seine Derivate und seine aus deren Betrachtung abgeleitete Constitution. Der andere Theil behandelt die Synthesen höherer Alkohole mit dem gechlorten Aethyläther als Ausgangspunkt. Die vorliegende Notiz soll dazu dienen, theils einige schon festgestellte Resultate von allgemeinerem Interesse früher zur Kenntnifs zu bringen, theils den inneren Zusammenhang zwischen den scheinbar einander fern stehenden Thatsachen, die den Gegenstand der später folgenden Mittheilungen bilden werden, klar zu machen.

Die Untersuchungen über den gechlorten Aether, auf die ich hier nicht näher eingehe, haben mich zu dem Resultate geführt, dafs höchst wahrscheinlich das Chlor unsymmetrisch zwischen den beiden im Molecül des Aethers enthaltenen Aethylradicalen vertheilt ist, so dafs man dem gechlorten Aethyläther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ beilegen mufs. Es folgt daraus zugleich die Nothwendigkeit, die übliche Nomenclatur für die Chlorsubstitutionsproducte des Aethers

abzuändern. Der von Malaguti entdeckte und mit Rücksicht auf die früher übliche Aetherformel Bichloräther genannte Körper $C_4H_6Cl_4O$ mufs künftighin *Quadrichloräther* heifsen und der Name *Bichloräther* mufs auf das angeführte erste Substitutionsproduct des Chlors auf Aether übergehen, das ich, nur um Verwechslungen mit dem in der Wissenschaft bereits unter dem Namen Bichloräther bekannten, von Malaguti entdeckten Körper zu vermeiden, bei seiner Entdeckung Monochloräther genannt hatte.

Was den zweiten Theil meiner Arbeit, nämlich die Synthese der Alkohole betrifft, so erinnere ich zunächst an die Resultate, die ich in Gemeinschaft mit meinem Freunde A. Bauer über die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorten Aether erhielt. Wir haben damals durch Einwirkung von Zinkäthyl bei niedriger Temperatur eine Verbindung $C_6H_{13}ClO$ dargestellt, die man *Aethylochloräther* nennen könnte und der ich veranlafst bin mit Rücksicht auf das oben über die Constitution des gechlorten Aethers Mitgetheilte die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3ClC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ beizulegen.

Wenn man concentrirte Jodwasserstoffsäure auf diesen Körper einwirken läfst, so wird das Cl gröfstentheils durch H ersetzt und man erhält nebst Chlorwasserstoffsäure, freiem Jod und einigen secundären Producten ein schweres Oel, das Jodäthyl, äthylirtes Chloräthyl und äthylirtes Jodäthyl enthält. Das *äthylirte Jodäthyl* zeigt nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch den Siedepunkt des Jodbutyls von Wurtz. Es wirkt auf essigsaures Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und liefert als Producte einerseits eine äufserst angenehm fruchtartig riechende Aetherart, die *äthylirtes Aethylacetat* darstellt, anderseits ein Gas, das sich durch eine Kältemischung von Salz und Schnee zu einer wasserhellen Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch verdichten läfst.

Ich habe durch Behandlung dieser Flüssigkeit mit Brom und Analyse des erhaltenen, bei 160° siedenden Bromürs nachgewiesen, dafs das erwähnte, zu einer Flüssigkeit verdichtbare Gas *Butylen* ist (oder allenfalls ein dem *Butylen* sehr ähnlicher isomerer Kohlenwasserstoff).

Das *äthylirte Aethylacetat* liefert, durch fortgesetztes Sieden mit concentrirter Kalilauge verseift, *äthylirten Aethylalkohol*, der in seinen Eigenschaften dem von Wurtz aus dem Fuselöl der Rübenzuckermelassen erhaltenen Butylalkohol gleicht. Ich halte es jedoch für wahrscheinlich, dafs dieses Product nur isomer mit dem normalen Butylalkohol und dagegen identisch mit dem sogenannten Butylenhydrat sei. Wenn sich diese Voraussetzung bestätigt, so würde dadurch die bisher so zweifelhafte Constitution dieser von Wurtz entdeckten neuen Classe von Alkoholen, der . . . . *enhydrate*, in helles Licht gestellt, und die Vermuthung Kolbe's, dafs dieselben secundäre Alkohole seien, zur Gewifsheit werden.

Aus der heute ziemlich allgemein angenommenen Hypothese über die Atomigkeit der Grundstoffe und die Art, wie sich die Molecüle, namentlich der Kohlenstoffverbindungen, aus verschiedenwerthigen Atomen aufbauen, folgt, dafs es *vier* isomere Butylalkohole geben kann, die sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen:

I.	II.	III.	IV.
$C\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH.CH_2.CH_3\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH_2.CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2\\OH\end{cases}$

Durch die von mir für die ausgeführte Synthese befolgte Methode, die im Wesentlichen darin besteht, in eine Aethylverbindung an die Stelle von Wasserstoff Aethyl einzuführen und dann die äthylirte Aethylverbindung in den entsprechenden Alkohol zu verwandeln, ist die Bildung der durch II. und IV. ausgedrückten Alkohole von vornherein ausge-

schlossen. Wenn sich nun der erhaltene äthylirte Aethylalkohol mit Bestimmtheit verschieden von dem durch I. ausgedrückten normalen Butylalkohol erweist, so ist nur noch die Constitutionsformel III. für ihn möglich. Er wäre demnach ein secundärer Alkohol und würde im Sinne der von Kolbe vorgeschlagenen Nomenclatur den Namen *Aethylmethylcarbinol* erhalten. Das Studium der Oxydationsproducte ist in dieser Hinsicht entscheidend.

In der schon angeführten, mit A. Bauer gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit haben wir noch eines zweiten Productes der Einwirkung von Zinkäthyl auf gechlorten Aether erwähnt, in welchem die beiden Atome Chlor des gechlorten Aethers durch Aethyl ersetzt sind. Diesem Producte, das man *Biäthyläther* oder etwa *Bietäthyläther* nennen könnte, kommt mit Rücksicht auf die Constitution des gechlorten Aethers, von dem es stammt, die rationelle Formel

$$C_2H_3 \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big| O$$

zu.

Läfst man auf diesen Körper concentrirte Jodwasserstoffsäure einwirken, so erhält man wie oben ein schweres Oel, das Jodäthyl und aufserdem *zweifach-äthylirtes Jodäthyl* enthält. Es läfst sich erwarten, dafs man aus diesem Jodür den *zweifach-äthylirten Aethylalkohol* erhalten wird. Derselbe wird ein secundärer oder tertiärer Alkohol, jedenfalls nur isomer mit dem normalen Hexylalkohol sein.

Man sieht leicht, welch' grofse Anzahl von neuen Alkoholen, secundären, wahrscheinlich auch primären und tertiären, sich auf diese Weise synthetisch wird darstellen lassen, je nach der Natur der Alkoholradicale, die man statt eines oder zweier Atome Chlor in den Bichloräther einführt, und wie zugleich durch die Art ihrer Entstehung die Constitution

dieser Körper im voraus angedeutet wird. Geht man endlich vom gechlorten Aethyläther zum gechlorten Methyläther und zu anderen gechlorten Aethern über, so eröffnet sich die Aussicht, in wiefern es gelingt, die Schwierigkeiten der Ausführung zu überwinden, fast alle erdenklichen Alkohole aus der Gruppe der Fettkörper, und zwar sowohl die normalen als die mit ihnen isomeren, durch Synthese hervorzubringen.

Ich behalte mir die Fortsetzung meiner Untersuchungen in der angedeuteten Richtung vor und werde die theils schon gewonnenen, theils noch zu erhaltenden Resultate successive zur Veröffentlichung bringen.

Untersuchungen aus der Anisgruppe.

1. Synthese der Anissäure und einer mit ihr homologen Säure;

von Dr. *A. Ladenburg* *).

Es existiren drei Säuren, welche 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten als Benzoësäure, nämlich: *Oxybenzoësäure*, *Salicylsäure* und *Paraoxybenzoësäure*. Sie schliefsen sich durch vielerlei Reactionen eng an die Benzoësäure an und kann man sie aus dieser durch Vertretung eines Wasserstoffs durch OH entstanden denken.

Die *Anissäure*, welche ihrer rohen Formel nach als diesen Säuren homolog erscheint, kann ihren Eigenschaften nach

*) Der belg. Academie mitgetheilt den 3. Februar 1866.

nicht so aufgefafst werden; sie erscheint vielmehr als eine ätherartige Verbindung. Schon die Bildung von Anisol bei der Destillation des anissauren Baryts *) scheint eine solche Auffassung zu rechtfertigen, welche wohl zuerst von Kolbe **) ausgesprochen wurde. Saytzeff's Versuche ***), der durch Behandlung der Anissäure mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und Paraoxybenzoësäure erhielt, können als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht betrachtet werden. Trotzdem war durch diese Reaction die Constitution der Anissäure nicht vollständig festgestellt, da, wie diefs die folgenden Versuche zeigen, die Paraoxybenzoësäure (ebenso wie die ihr isomeren Säuren) *zwei* durch Metalle oder Alkoholradicale leicht ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Es bleibt daher noch zu bestimmen übrig, *welches* der beiden Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt ist. Zur Entscheidung dieser Frage mufs man die Natur dieser zwei ungleichwerthigen Atome näher in's Auge fassen.

Bildung und Zersetzung der drei Oxybenzoësäuren berechtigen bei allen zu der Annahme der drei Radicale C_6H_4, CO_2H und OH. Die drei Säuren stehen daher zur Benzoësäure in derselben Beziehung wie die Milchsäure zur Propionsäure:

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}\right.$	$C_6H_5 . CO_2H$
Oxybenzoësäure	Benzoësäure
$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}\right.$	$C_2H_5 . CO_2H$
Milchsäure	Propionsäure.

Wie bei der Milchsäure gehört das eine der typischen Wasserstoffatome der Oxybenzoësäuren der Gruppe CO_2H

*) Diese Annalen XLI, 69.

**) Lehrbuch der org. Chemie II, 135.

***) Diese Annalen CXXVII, 129.

an und verhält sich daher wie der basische Wasserstoff der Benzoësäure, während das zweite Atom typischen Wasserstoffs der Gruppe OH angehört: dieses spielt in den Oxybenzoësäuren die Rolle, welche den basischen Wasserstoff der Phenylsäure characterisirt; es hat daher ein von dem zweiten typischen Wasserstoffatom der Milchsäure verschiedenes Verhalten, da dieses die Eigenschaften der Alkohole beibehalten hat.

Diese Betrachtung zeigt, dafs der Unterschied zwischen den zwei typischen Wasserstoffatomen in den Oxybenzoësäuren geringer ist als der, welchen man bei den Untersuchungen über Glycolsäuren wahrgenommen hat, da sich die Eigenschaft der Phenylsäure, leichter salzartige Verbindungen zu bilden als die wahren Alkohole, in ihren Derivaten noch vorfindet. Hieraus kann man sich erklären, warum salicylsaures Kali bei Behandlung mit Kali ein zweibasisches Salz (kaliumsalicylsaures Kali) bildet, während dieselbe Reaction für die Milchsäure noch nicht beobachtet wurde. Aus demselben Grunde kann man sich Rechenschaft darüber geben, dafs aus Gaultheriaöl, welches nach Gräbe's*) Untersuchungen als der wahre salicylsaure Methyläther betrachtet werden mufs, bei Behandlung mit Metalloxyden Salze entstehen.

Aehnliche Thatsachen werden in den folgenden Versuchen für die Paraoxybenzoësäure nachgewiesen, und behalte ich mir vor, in einer spätern Mittheilung zu zeigen, dafs auch die Oxybenzoësäure ähnliche Eigenschaften besitzt.

Was die Isomerie der drei Säuren: Oxybenzoësäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure betrifft, so kann man sich darüber Rechenschaft geben, wenn man mit Kekulé**)

*) Diese Annalen CXXXVI, 124.

**) Daselbst CXXXVII, 150.

annimmt, dafs die beiden Radicale $C\Theta_2H$ und ΘH verschieden gegen einander gestellt sind.

Ich habe oben behauptet, dafs die Untersuchungen von Saytzeff nicht erlauben zu bestimmen, welches der beiden typischen Wasserstoffatome der Paraoxybenzoësäure durch Methyl vertreten ist, denn bei der benutzten Reaction würde Jodmethyl entstanden sein, welchen Platz auch das Methyl in der Anissäure gehabt hätte. Uebrigens scheinen einige Eigenschaften der Anissäure darauf hinzuweisen dafs das Methyl den Wasserstoff der Gruppe ΘH vertritt: besonders die stark saure Reaction und die schwierige Verseifbarkeit derselben.

Die Synthese der Anissäure schien mir trotzdem einiges Interesse darzubieten, da durch dieselbe die Frage über die Stellung des Methyls endgültig entschieden werden konnte.

Die zu den Versuchen benutzte Paraoxybenzoësäure war aus Anissäure dargestellt und werde ich in der folgenden Mittheilung die Methoden beschreiben, welche ich zur Gewinnung beider Säuren befolgt; das paraoxybenzoësaure Kali wurde durch Neutralisation der Säure mit der theoretischen Menge von kohlensaurem Kali erhalten. Obgleich es in Wasser sehr löslich ist, so läfst es sich doch leicht in kleinen Tafeln krystallisirt erhalten, die, wie es scheint, dem klinorhombischen System angehören. Das bei 100° C. getrocknete Salz entspricht der Formel $C_7H_5K\Theta_3$, wovon ich mich durch eine Analyse überzeugt habe.

Dieses Salz geht bei der Behandlung mit Kali in das zweibasische Salz über; da dieses jedoch schwierig rein zu erhalten ist, so habe ich mich mit dessen Eigenschaften nicht weiter beschäftigt. Seine Existenz wird übrigens durch die Behandlung desselben mit Jodmethyl bewiesen; es entsteht dabei der Paraoxybenzoësäure-Dimethyläther, oder besser

methylparaoxybenzoësaures Methyl. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$C_7H_4K_2O_3 + 2\,CH_3J = C_7H_4(CH_3)_2O_3 + 2\,KJ.$$

Zur Darstellung des Aethers habe ich die theoretischen Mengen von paraoxybenzoësaurem Kali, von Aetzkali und Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wird nach Beendigung der Reaction mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel abscheidet, das sich leicht in Aether löst; nach dem Verdunsten desselben bleibt es als krystallinischer Körper zurück. Es hat die Zusammensetzung des Paraoxybenzoësäure-Dimethyläthers. Ich werde die Eigenschaften desselben in der folgenden Mittheilung beschreiben und begnüge mich damit, einstweilen die Zersetzung desselben durch Basen anzugeben. Durch längeres Kochen mit einer concentrirten Lösung von Kali löst es sich unter Bildung eines Kalisalzes auf, aus dem sich durch Salzsäure eine in Wasser schwerlösliche Säure abscheiden läfst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man sie rein. Sie krystallisirt in Nadeln, ganz ähnlich wie Anissäure, sublimirt bei ziemlich hoher Temperatur und schmilzt bei 175°, was mit den Angaben über den Schmelzpunkt der Anissäure zusammenfällt.

Eine Analyse, welche nach der von mir früher angegebenen Methode*) ausgeführt wurde, gab folgende Resultate :

	berechnet	gefunden
8 C	63,17	63,46
8 H	5,26	5,44
3 O	31,57	—

Dabei war **) :

---

*) Diese Annalen CXXXV, 1.

**) Siehe die Bezeichnungen diese Annalen CXXXV, 16.

$a = 0{,}1156$; $b = 1{,}5487$; $A = 0{,}2690$; $n = 3$; $t = 62{,}1$;
$t_1 = 34{,}1$; $nt - t_1$ 152,2; $\alpha = 0{,}005140$.

Der Procentgehalt p des jodsauren Silbers an Sauerstoff wurde gefunden zu 16,80.

Das Silbersalz der neuen Säure erhält man durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber. Es ist ein weifser käsiger Niederschlag, der in heifsem Wasser gelöst beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Die Silberbestimmung gab folgende Zahlen :

Angewandte Substanz = 0,4006; AgCl = 0,2163; Ag = 0,0034.

	berechnet	gefunden
Ag	41,70	41,48.

Es war nach der Formel $C_8H_7AgO_3$ berechnet.

Durch die Verseifung des Paraoxybenzoësäure-Dimethyläthers tritt also nur *Eins* der beiden im Aether enthaltenen Radicale Methyl aus, und es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs diefs das der Gruppe CO_2H angehörige ist. Die neue Säure mufs daher als *Methylparaoxybenzoësäure* angesehen werden, und beweisen, wie mir scheint, die oben angegebenen Thatsachen, dafs dieselbe mit *Anissäure* identisch ist. Die Constitution der Anissäure ist daher jetzt vollständig festgestellt und es ist aufserdem die Synthese derselben möglich, da die Paraoxybenzoësäure aus Toluol *) und dieses aus Benzol **) erhalten werden kann.

Es schien mir interessant, eine der Anissäure homologe Säure : die *Aethylparaoxybenzoësäure*, darzustellen. Es gelingt diefs sehr leicht nach der oben für Methylparaoxybenzoësäure angegebenen Methode : man braucht nur statt Jodmethyl Jodäthyl anzuwenden. Durch die Verseifung des Paraoxybenzoësäure-Diäthyläthers, den ich in einer späteren Mittheilung beschreiben will, entsteht die neue Säure. Die-

*) Fischer, diese Annalen CXXVII, 137.

**) Tollens und Fittig, diese Annalen CXXXI, 303.

selbe ist in Wasser noch schwerer löslich als Anissäure; beim Erkalten einer Lösung in siedendem Wasser krystallisirt sie in Nadeln, welche grofse Aehnlichkeit mit Anissäure zeigen. Sie sublimirt ohne Zersetzung; ihr Schmelzpunkt liegt bei 195° C.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung dieser Säure, welche durch die Oxydation derselben mit jodsaurem Silber und Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt wurde, gab folgende Zahlen:

Es war:

$a = 0{,}1069$; $b = 1{,}4898$; $A = 0{,}2556$; $n = 3$, $t = 54{,}3$;
$t_1 = 34{,}5$; $nt - t_1 = 128{,}4$; $\alpha = 0{,}005140$; $p = 16{,}80$.

	berechnet	gefunden
9 C	65,06	65,21
10 H	6,02	6,22
3 O	28,92	—

Diese Versuche sind im Laboratorium des Herrn Prof. Kekulé ausgeführt.

Gent, im Februar 1866.

---

2. Ueber einige Derivate der Paraoxybenzoësäure;

von Dr. *A. Ladenburg* und Dr. *A. Fitz* *).

Die folgenden Versuche sollen dazu dienen, die in der vorhergehenden Notiz enthaltenen Resultate zu vervollständigen. Es wurde dort mitgetheilt, wie man aus der Paraoxy-

*) Der belg. Academie den 7. April 1866 mitgetheilt.

benzoësäure die Methylparaoxybenzoësäure darstellen kann, und nachgewiesen, dafs diese mit Anissäure identisch ist; ferner war noch die Darstellung und einige Eigenschaften der mit der Anissäure homologen Aethylparaoxybenzoësäure erwähnt worden. Beide Säuren waren durch Zersetzung der zweibasischen Aether der Paraoxybenzoësäure erhalten worden. Im Folgenden wird eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Aether dieser Säure gegeben; es werden die Salze der Aethylparaoxybenzoësäure aufgezählt und geben wir schliefslich die Resultate der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Paraoxybenzoësäure.

Darstellung von Anissäure und Paraoxybenzoësäure. — Da die zu den Versuchen benutzte Paraoxybenzoësäure aus Anissäure gewonnen wurde, so beginnen wir mit der Beschreibung der Darstellung der letztern.

Dieselbe entsteht durch Oxydation von Anisöl. Zervas*) wendet als Oxydationsgemisch chromsaures Kali und Schwefelsäure an, doch erhält man bei Befolgung seiner Methode keine sehr gute Ausbeute. Wir haben daher die Verhältnisse mehrmals geändert, bis wir schliefslich bei folgender Methode stehen geblieben sind, welche uns zwischen 55 und 75 pC. Anissäure lieferte.

Man giefst 1 Theil Anisöl in eine (50°) warme Lösung von 5 Theilen chromsaurem Kali in 10 Theilen Schwefelsäure und 20 Theilen Wasser. Die Reaction beginnt sogleich und dauert nur wenige Minuten. Nach dem Erkalten filtrirt man und trennt die Anissäure von dem gebildeten Chromalaun durch Lösen in Ammoniak; aus dem Ammoniaksalz wird die Anissäure durch Salzsäure niedergeschlagen.

Um die Anissäure in Paraoxybenzoësäure überzuführen, haben wir uns der Saytzeff'schen Reaction**) bedient,

*) Diese Annalen CIII, 339.

**) Daselbst CXXVII, 129.

haben jedoch durch eine Aenderung der Methode die Unbequemlichkeit, welche die Anwendung zugeschmolzener Röhren verursacht, vermieden. Da in der That die Reaction vom Druck ganz unabhängig ist, so läfst sie sich eben so gut in offenen Gefäfsen ausführen. In einem Kolben erhitzt man Anissäure mit einem Ueberschufs einer wässerigen, bei 127° siedenden Lösung von Jodwasserstoffsäure. Der Kolben ist mit einem zuerst aufsteigenden und dann nach abwärts gebogenen Rohr verbunden; der letzte Theil wird durch einen Kühler auf einer niedrigen Temperatur erhalten. Es gelingt so, den gröfsten Theil des bei der Reaction sich bildenden Jodmethyls zu gewinnen. Man erhitzt bis zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure und setzt diefs so lange fort, als man noch Oeltropfen in die Vorlage destilliren sieht. Zur Reinigung der entstandenen Paraoxybenzoësäure haben wir uns der Saytzeff'schen Methode bedient.

Aether der Paraoxybenzoësäure. — Da die Paraoxybenzoësäure zwei durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzbare Wasserstoffatome enthält, so begreift man die Existenz zweier Aethergruppen: solche die *ein* Alkoholradical im Molecul enthalten, und solche, die deren *zwei* enthalten.

Die erste Gruppe zerfällt noch in zwei Unterabtheilungen: in der einen vertritt das Alkoholradical den Wasserstoff der Gruppe ΘH, während es in der andern den Wasserstoff des Radicals $C\Theta_2H$ ersetzt. Die ersteren sind wahre einbasische Säuren, zu denen die Anissäure gehört (siehe die vorhergehende Mittheilung), während die anderen ziemlich neutrale Verbindungen sind, die sich dem Phenol an die Seite stellen. Uebrigens sind diese drei Aetherarten für die Salicylsäure, welche der Paraoxybenzoësäure isomer ist, bekannt. Für beide Säuren hat man:

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CO_2.CH_3\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2.CH_3\end{matrix}\right.$
Salicylsäure. Paraoxybenzoësäure	Methylsalicylsäure. Methylparaoxybenzoësäure (Anissäure)	Salicylsäure-Methyläther (Gaultheriaöl). Paraoxybenzoësäure-Methyläther	Salicylsäure-Dimethyläther. Paraoxybenzoësäure-Dimethyläther.

Wir wollen nicht mehr auf die Ursache der Isomerie dieser beiden Säuren zurückkommen, sie mufs in der Verschiedenheit der gegenseitigen Stellung der Seitenketten gesucht werden.

Die, zwei Alkoholradicale enthaltenden Aether der Paraoxybenzoësäure entstehen durch Einwirkung der Jodüre der Alkoholradicale auf die zweibasischen Salze dieser Säure. Durch die Verseifung tauschen sie das in der Gruppe CO_2H befindliche Radical aus und erzeugen so Anissäure und Aethylparaoxybenzoësäure. Die *ein* Alkoholradical enthaltenden Aether erhält man durch Zersetzung der einbasischen Salze mit Alkoholjodüren. Bei allen diesen Darstellungen ersetzt man zweckmäfsig die bereits gebildeten paraoxybenzoësauren Salze durch ein Gemenge von Säure mit Kali, im Verhältnifs wie es die Salzbildung verlangt.

Paraoxybenzoësäure-Monomethyläther. — Dieser Körper wird durch Erhitzen von Paraoxybenzoësäure, Jodmethyl und Kali im Verhältnifs ihrer Moleculargewichte dargestellt. Die Reaction wird zweckmäfsig im zugeschmolzenen Rohr bei 120° vorgenommen. Der Aether entsteht nach der Gleichung:

$$C_7H_6O_3 + JCH_3 + KHO = C_7H_5(CH_3)O_3 + KJ + H_2O.$$

Der Inhalt der Röhre wird mit Wasser behandelt und der sich nicht lösende Theil durch Filtration getrennt, an der Luft getrocknet und durch Destillation gereinigt. Fast die ganze Menge destillirt bei ungefähr 280° und erstarrt sofort wieder. Ehe wir das Product analysirten, haben wir es noch aus Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse, welche im zugeschmolzenen Rohr mit jodsaurem

Silber und Schwefelsäure ausgeführt wurde, hat folgende Zahlen gegeben:

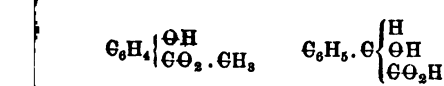
Es wurde gefunden:

$a = 0{,}1186$; $b = 1{,}5758$; $A = 0{,}2742$; $n = 3$; $t_1 = 65{,}1$
$t = 75{,}3$; $nt - t_1 = 154{,}8$; $\alpha = 0{,}005140$; $p = 16{,}80$.

	berechnet	gefunden
8 C	63,17	63,05
8 H	5,26	5,52
3 O	31,57	—

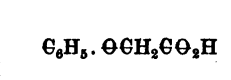
Der Paraoxybenzoësäure-Monomethyläther ist in kaltem Wasser unlöslich; in heifsem Wasser löst er sich in geringen Mengen und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten als Oel aus, das erst nach einiger Zeit krystallisirt. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich; beim Verdunsten einer ätherischen Lösung erhält man denselben in grofsen Tafeln krystallisirt. Er schmilzt bei 17° und destillirt bei 283°. Derselbe ist isomer mit der Methylparaoxybenzoësäure (Anissäure), ferner mit dem Salicylsäure-Methyläther (Gaultheriaöl) und der Methylsalicylsäure; endlich mit der Benzolameisensäure, der Phenoxacetsäure und der Cresotinsäure.

Die folgenden Formeln suchen den Grund dieser Isomerie zu veranschaulichen:

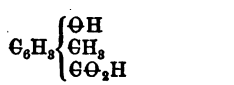


Paraoxybenzoësäure-Monomethyläther

Benzolameisensäure



Phenoxacetsäure von Heintz



Cresotinsäure von Kolbe u. Lautemann.

Wird der Methyläther der Paraoxybenzoësäure mit einer wässerigen concentrirten Ammoniaklösung in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so zersetzt er sich unter Bildung des Paraoxybenzamids, welches beim Erkalten in langen weifsen Nadeln aus der ammoniakalischen Lösung

krystallisirt. Griefs *) erwähnt diesen Körper. Er kann durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Alkohol gereinigt werden.

Der *Paraoxybenzoësäure-Aethyläther* wird ähnlich wie der Methyläther erhalten; man braucht nur statt Jodmethyl Jodäthyl anzuwenden. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, wie der ihm homologe Methyläther, und destillirt gegen 300° ohne Zersetzung zu erleiden.

Paraoxybenzoësäure-Dimethyläther (Methylparaoxybenzoësäure-Methyläther). — Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man 2 Molecule Kali mit 1 Molecul Paraoxybenzoësäure und 2 Moleculen Jodmethyl. Der Aether bildet sich nach der Gleichung:

$$C_7H_6O_3 + 2(JCH_3) + 2KHO = C_7H_4(CH_3)_2O_3 + 2KJ + 2H_2O.$$

Nach Beendigung der Reaction gieſst man den Inhalt des Rohrs in Wasser; es scheidet sich ein fester Körper ab, der durch Filtration getrennt und an der Luft getrocknet wird. Zur Reinigung wird er der Destillation unterworfen, wodurch man eine weifse krystallinische Masse erhält. Der so erhaltene Körper ist mit dem von Cahours **) zuerst dargestellten Anissäure-Methyläther identisch. Wir haben als Schmelzpunkt 45° C. beobachtet, während Cahours 46° angiebt. Der Siedepunkt desselben, den Cahours nicht bestimmt hat, liegt bei 255°.

Es wurde bereits in der vorhergehenden Mittheilung nachgewiesen, dafs man durch Kochen dieses Aethers mit Kali Methylparaoxybenzoësäure erhält und dafs diese mit Anissäure identisch ist.

Wir lassen hier einige Versuche zur Verseifung des Paraoxybenzoësäure-Diäthyläthers folgen. Bis jetzt ist es

*) Zeitschrift für Chemie 1866, S. 1.

**) Journ. f. pract. Chemie XXXVI, 429 (diese Annalen LVI, 311).

noch nicht möglich gewesen, durch Einwirkung der Alkalien die in der Anissäure enthaltene Methylgruppe zu eliminiren und auf diese Weise Paraoxybenzoësäure zu erhalten. Wir haben den Dimethyläther der Paraoxybenzoësäure, der zu gleicher Zeit der Methyläther der Anissäure ist, mit einem Ueberschufs von Kali sowohl in wässeriger als in alkoholischer Lösung auf ziemlich hohe Temperaturen erhitzt; trotzdem hat die Verseifung immer bei der Bildung von Anissäure inne gehalten.

Andererseits haben wir den Dimethyläther mit Jodwasserstoffsäure zu verseifen gesucht. Hier konnte man die Elimination beider Methylgruppen erwarten. Man weifs ja, dafs sich die eigentlichen Aether leicht durch dieses Reactionsmittel zersetzen, und weifs ferner, dafs dasselbe die Methylparaoxybenzoësäure (Anissäure) in Paraoxybenzoësäure überführt. Es schien uns aber interessant, zu sehen, *welches* der beiden Alkoholradicale zuerst eliminirt wurde. Wir erwarteten, dafs das leichter ersetzbare Methyl der CO_2H-Gruppe zuerst herausgehen würde.

Der Versuch hat in der That gezeigt, dafs man Anissäure erhält, wenn man den Paraoxybenzoësäure-Dimethyläther mit einer zur Verseifung der Hälfte Aether kaum hinreichenden Menge Jodwasserstoffsäure erhitzt.

Paraoxybenzoësäure-Diäthyläther. — Dieser Körper wird durch Erhitzen eines Gemenges von Paraoxybenzoësäure, Kali und Jodäthyl in den durch die Gleichung angegebenen Verhältnissen erhalten :

$$C_7H_6O_3 + 2\,JC_2H_5 + 2\,KHO = C_7H_4(C_2H_5)_2O_3 + 2\,KJ + 2\,H_2O.$$

Die Reaction wurde in einem zugeschmolzenen Rohr bei 120° vorgenommen und nach Beendigung derselben das Product mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel abschied, das der Destillation unterworfen wurde. Fast die ganze Menge ging zwischen 273 und 276° C. über; der bei 275° siedende

Theil wurde der Analyse unterworfen. Dieselbe wurde mit jodsaurem Silber und Schwefelsäure ausgeführt.

Es war :

$a = 0{,}0988$; $b = 1{,}5400$; $A = 0{,}2456$; $n = 4$; $t = 47{,}0$; $t_1 = 32{,}2$; $nt - t_1 = 155{,}8$; $\alpha = 0{,}005140$; $p = 16{,}80$.

	berechnet	gefunden
11 C	68,05	67,81
14 H	7,21	6,91
3 O	24,74	—

Der Paraoxybenzoësäure-Diäthyläther ist ein farbloses Oel von schwachem aber angenehmem Geruch; er ist schwerer als Wasser und darin so gut wie unlöslich. In Alkohol und Aether löst er sich leicht. Eine heifse Kalilösung zersetzt ihn unter Bildung von Aethylparaoxybenzoësäure.

Aethylparaoxybenzoësäure. — In Betreff ihrer Eigenschaften haben wir der in der vorhergehenden Abhandlung gegebenen Beschreibung Nichts hinzuzufügen. Uebrigens gleicht sie sehr ihrer Homologen, der Anissäure.

Die Aethylparaoxybenzoësäure ist nicht nur isomer mit dem Paraoxybenzoësäure-Aethyläther, der Aethylsalicylsäure und dem Aethyläther der Salicylsäure, sowie auch den beiden Aethyläthern, welche man aus der Oxybenzoësäure darstellen kann, sie ist auch mit den Dimethyläthern der drei Oxybenzoësäuren isomer und ist schliefslich isomer mit der Phloretinsäure, der Cresoxacetsäure und einer Säure, welche Cannizzaro*) durch Zersetzung des Cyananisyls mit Kali erhielt.

Wir wollen uns bei den zehn zuerst erwähnten Isomeren nicht aufhalten, diese sind leicht verständlich; was die elfte betrifft, so findet sie ihre Erklärung in der Entstehungsart der Cannizzaro'schen Säure. Dieselbe mufs betrachtet

*) Diese Annalen CXVII, 248.

werden als die *Methylparaoxy-α Toluylsäure*, d. h. als ein der Anissäure ähnliches Methylderivat, welches einer noch unbekannten Säure entspricht, die der Paraoxybenzoësäure homolog ist und zur α Toluylsäure dieselbe Beziehung hat, welche die Paraoxybenzoësäure der Benzoësäure gegenüber spielt. Uebrigens ist die von Cannizzaro erhaltene Säure auch in allen ihren Eigenschaften von der unseren verschieden : sie schmilzt bei 86°, löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt in Blättchen, während die Aethylparaoxybenzoësäure bei 195° C. schmilzt, in kochendem Wasser nur spurenweise löslich ist und in Nadeln krystallisirt. Die Formeln der beiden Säuren sind :

$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ CO_2H\end{cases}$ Aethylparaoxybenzoësäure

$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ CH_2CO_2H\end{cases}$ Methylparaoxy-α Toluylsäure.

Salze der Aethylparaoxybenzoësäure. — Diese Salze schienen uns ein gewisses Interesse zu bieten, da sie die Analogie der Säure mit Anissäure noch besser hervortreten lassen.

Das *äthylparaoxybenzoësaure Natron* ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich; durch langsames Verdunsten krystallisirt es aus dieser Lösung in gut ausgebildeten Tafeln, welche die gröfste Aehnlichkeit mit anissaurem Natron zeigen. Wir haben nämlich gefunden, im Widerspruch mit früheren Angaben (siehe Gerhardt, Traité de Chimie, Bd. III, S. 363), dafs das anissaure Natron in grofsen klinorhombischen Tafeln krystallisirt, wenn man eine wässerige Lösung der freiwilligen Verdunstung überläfst. Beide Salze werden an der Luft rasch undurchsichtig durch Verlust des Krystallwassers.

Der *äthylparaoxybenzoësaure Kalk* wird als weifser krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man das eben beschriebene Natronsalz mit CaCl versetzt. Unter dem Mikroscop stellt er zu Büscheln vereinigte Nadeln dar. Der Nieder-

schlag ist in kaltem Wasser nicht unbedeutend löslich, noch löslicher ist er in heifsem Wasser, aus welcher Lösung er sich beim Erkalten in platten Nadeln abscheidet. Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 150° C.; es lieferte dann bei der Analyse folgende Zahlen :

Substanz = 0,3880 Grm.; $CaSO_4$ = 0,1377.

	berechnet nach der Formel $C_9H_9CaO_3$	gefunden
Ca	10,81	10,46.

Der *äthylparaoxybenzoësaure Baryt* zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Kalksalz; durch doppelte Zersetzung erhält man ihn als weifsen krystallinischen Niederschlag; seine warme wässerige Lösung scheidet beim Erkalten Blättchen aus. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei einer Barytbestimmung Resultate, die sehr gut mit der Formel $C_9H_9BaO_3$ stimmen :

Substanz = 0,2180; Ba_2SO_4 = 0,1085.

	berechnet	gefunden
Ba	29,34	29,27.

Aethylparaoxybenzoësaures Blei. — Essigsaures Blei bringt in einer Lösung des äthylparaoxybenzoësauren Natrons einen weifsen Niederschlag hervor, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in glänzenden Blättchen auskrystallisirt.

Das *äthylparaoxybenzoësaure Silber* ist selbst in kochendem Wasser fast unlöslich, doch scheiden sich aus einer solchen Lösung beim Erkalten lange Nadeln aus. Die Analyse wurde mit dem durch Fällung erhaltenen Salze ausgeführt.

Substanz = 0,3743 Grm.; AgCl = 0,1994 Grm.

	berechnet nach der Formel $C_9H_9AgO_3$	gefunden
Ag	39,56	40,10.

Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Paraoxybenzoësäure. — Man weifs, dafs bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf normale Säuren (Säuren, für die Atomigkeit und Basicität einander gleich sind) Chlorüre entstehen,

welche durch Behandlung mit Wasser die Säure regeneriren. Die Säuren dagegen, welche alkoholischen Wasserstoff enthalten, wie z. B. die Glycolsäure, zeigen ein anderes Verhalten; ihre Chlorüre tauschen nur einen Theil des in ihnen enthaltenen Chlors gegen den Wasserrest HO aus und erzeugen so gechlorte Säuren. Aus der Glycolsäure bildet sich auf diese Weise Chloressigsäure, aus der Milchsäure Chlorpropionsäure *).

Die aromatischen Säuren mit zwei typischen Wasserstoffatomen, wie die Salicylsäure z. B., zeigen in dieser Beziehung mit den Milchsäuren eine gewisse Aehnlichkeit. Auch sie enthalten zwei verschiedenwerthige Wasserstoffatome, wovon das eine dem Wasserstoff der Säuren analog ist, während das andere die Eigenschaften des typischen Wasserstoffs der Phenole besitzt. Werden sie der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid unterworfen, so tauschen sie die zwei Gruppen OH, welche die beiden typischen Wasserstoffatome enthalten, gegen Chlor aus; das Product verhält sich aber, obgleich es die Zusammensetzung eines Bichlorürs besitzt, als Monochlorür eines gechlorten Radicals. Diese Reaction, welche wir hier als allgemein gültig hinstellen, ist bis jetzt nur für die Salicylsäure durch den Versuch bestätigt worden. Die Versuche von Kolbe und Lautemann **) sowie die von Kekulé ***) haben gezeigt, dafs sich Salicylsäure bei Behandlung mit Phosphorsuperchlorid nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_7H_6O_3 + 2\,PCl_5 = C_7H_4OCl_2 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Das sich bildende Chlorür $C_7H_4OCl_2$ verhält sich wie das Monochlorür des gechlorten Radicals C_7H_4OCl. Bei der

*) Wurtz, diese Annalen CVII, 194; Ulrich, daselbst CIX, 268.

**) Diese Annalen CXV, 184.

***) Daselbst CXVII, 148.

Zersetzung mit Wasser entsteht eine gechlorte Benzoësäure, welche von der durch Substitution erhaltenen Chlorbenzoësäure verschieden ist und Chlorsalylsäure genannt wird.

Es schien uns interessant, die mit der Salicylsäure isomere Paraoxybenzoësäure der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor zu unterwerfen. Nach den Ideen, die man sich jetzt über die Constitution dieser Säure macht, mufste auch sie die Bildung eines Chlorürs $C_7H_4OCl_2$ oder besser C_7H_4ClOCl veranlassen, aus welchem Chlorür durch Wasser eine Chlorbenzoësäure entstehen sollte. Die so erhaltene Säure mufs aber sowohl von der eigentlichen Chlorbenzoësäure, wie von der Chlorsalylsäure verschieden sein; dagegen durfte man erwarten, dafs sie identisch ist mit einer von Wilbrand und Beilstein *) dargestellten Säure, welche von diesen *Chlordracylsäure* genannt wurde. Es ist ja bekannt, dafs diese letztere Säure aus Paranitrobenzoësäure erhalten wird, aus welcher bei anderen Reactionen Paraoxybenzoësäure entsteht, wie diefs Fischer **) nachgewiesen hat. Der Versuch hat unsere Voraussetzungen bestätigt.

Man mischt in einem Kolben die durch die Theorie angegebenen Mengen von Phosphorsuperchlorid und Paraoxybenzoësäure. Die Reaction beginnt nach und nach, es entwickelt sich dabei sehr viel Salzsäure. Schliefslich erwärmt man im Wasserbad und destillirt. Zuerst geht Phosphoroxychlorid über, dann unzersetztes Superchlorid und bei einer sehr hohen Temperatur ein chlorhaltiges Oel. Wird dieses durch Erwärmen mit Wasser zersetzt, so bildet sich Salzsäure und eine gechlorte Säure, die durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigt werden kann. Eine

*) Diese Annalen CXXVIII, 257.

**) Daselbst CXXVII, 137.

Chlorbestimmung, nach der Carius'schen Methode ausgeführt, gab uns folgendes Resultat, das sehr gut mit den von der Formel $C_7H_5ClO_2$ verlangten Zahlen übereinstimmt:

Substanz = 0,1919; AgCl = 0,1665; Ag = 0,0062.

	berechnet	gefunden
Cl	22,69	22,53.

Diese Säure hat daher die Zusammensetzung der Chlorbenzoësäure, ihren Eigenschaften nach mufs sie als mit der Chlordracylsäure identisch betrachtet werden. Sie ist nur wenig in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. Sie sublimirt unter 200° in Blättchen oder Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 236°, wie ihn auch Beilstein und Schlun *) angegeben haben.

Der eben beschriebene Versuch zeigt von Neuem, wie eng die Paraoxybenzoësäure mit einer Classe von Derivaten der Benzoësäure verwandt ist, welche von einigen Chemikern Dracylsäuren genannt werden. Dieser Name scheint uns die Idee der Existenz einer mit der Benzoësäure isomeren Dracylsäure auszudrücken. Eine solche Säure ist aber bis jetzt nicht dargestellt. Wilbrand und Beilstein **) haben im Gegentheil nachgewiesen, dafs man die Nitrodracylsäure in gewöhnliche Benzoësäure überführen kann, wenn man sich der Griefs'schen Reaction bedient. Die Chlordracylsäure ist bis jetzt nicht reducirt werden; doch kann man auch ohne experimentellen Beweis behaupten, dafs sie durch Ersetzung des Chlors durch Wasserstoff in Benzoësäure übergeführt werden kann. Die Isomerie der durch Substitution aus der Benzoësäure entstehenden Derivate erklärt sich übrigens, ohne dafs man defshalb verschiedene Benzoësäuren anzunehmen nöthig hätte. Es scheint uns daher

*) Diese Annalen CXXXIII, 239.

**) a. a. O.

zweckmäfsig, die Namen *Chlordracylsäure* u. s. w. zu unterdrücken und dafür die Namen *Parachlorbenzoësäure* u. s. w. einzuführen.

Wir fügen zum Schlufs noch eine allgemeine Bemerkung bei. Alle Chemiker sind der Ansicht, dafs die Isomerie, wo sie nicht auf Polymerie beruht, von einer verschiedenen Lagerung der Atome im Molecul herrührt. Diese ist also auch die Ursache der drei verschiedenen isomeren Oxybenzoësäuren. Letzteren entsprechen drei untereinander isomeren Reihen von Derivaten, und es ist merkwürdiger Weise bis jetzt noch nicht möglich gewesen einen der einen Reihe angehörigen Körper in ein Glied der andern Reihe überzuführen, wobei wir die Reactionen unbeachtet lassen, welche vorher Benzoësäure regeneriren. Diese Classe von Körpern liefert daher ein sehr frappantes Beispiel von der Stabilität der Lagerung der Atome im Molecul, welche von vielen Chemikern noch in neuester Zeit sehr stark bezweifelt wurde, obwohl sie die Grundlage jeder Theorie oder Hypothese ist, welche dahin strebt, den chemischen Ort des Atoms im Molecul festzustellen.

Gent, im Laboratorium von Prof. Kekulé, 26. März 1866.

---

3. Ueber die Constitution des Anethols;

von Dr. *A. Ladenburg* und *C. Leverkus* *).

Wird käufliches Anisöl destillirt, so gehen ungefähr 90 pC. desselben zwischen 234 und 236° C. (corrigirt) über. Man erhält so ein farbloses Oel, das in einem Kältegemisch

*) Der franz. Academie im Auszuge mitgetheilt den 22. Juli 1866.

krystallisirt, bei 19° schmilzt und der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$ entspricht *). Dasselbe hat den Namen *Anethol* erhalten.

Man kennt bis jetzt nur wenig Reactionen dieses Körpers und hat man wohl defshalb noch nicht versucht, ihm eine rationelle Formel zu geben. Diefs ist aber möglich, wenn man die Principien der Kekulé'schen Theorie **) den Betrachtungen zu Grunde legt; d. h. wenn man mit Kekulé annimmt, dafs die Mehrzahl der unter dem Namen „aromatische Verbindungen" bekannten Körper vom *Benzol* abgeleitet werden können durch Ersetzung des Wasserstoffs desselben durch andere Elemente oder Radicale. Betrachtet man das Anethol auch als ein solches Derivat des Benzols, so handelt es sich nur noch darum, die Radicale (Seitenketten) zu ermitteln, welche an die Stelle des Wasserstoffs im Benzol gesetzt werden müssen, um Anethol zu erhalten. Zur Entscheidung dieser Frage werden wir uns der Reactionen des Anethols bedienen.

Cahours***) hat durch Oxydation des Anethols Anissäure erhalten. Dieser kommt die rationelle Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$ †) zu. Sie hat also nur zwei Seitenketten, zwei Radicale an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff des Benzols. Nach der einfachsten Hypothese, die uns hier die wahrscheinlichste erscheint, da sie in vielen Fällen durch das Experiment bestätigt wurde, und welche auch Kekulé ††) bei seinen Betrachtungen zu Grunde legt, enthält das Oxydationsproduct eben so viele Seitenketten als der Körper, aus

*) Cahours, diese Annalen XLI, 46.

**) Daselbst CXXXVII, 129.

***) Journ. f. pract. Chem. XXII, 58 (diese Annalen XLI, 56).

†) Siehe die erste Mittheilung.

††) a. a. O.

dem es entsteht. Das Anethol leitet sich daher aus dem Benzol durch Ersetzung von *zwei* Wasserstoffatomen durch zwei Radicale ab. Es bleibt noch übrig, die Natur der letzteren zu bestimmen.

Bei Betrachtung der rationellen Formel der Anissäure $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases}$ erkennt man, dafs sie ein Aether ist, wie diefs auch durch ihre Synthese nachgewiesen wurde. Da man nun nicht annehmen kann, dafs sich bei der Oxydation ein Aether bildet, so mufs das Anethol selbst schon als ätherartige Verbindung aufgefafst werden. Es bleibt uns jetzt nur noch die Wahl zwischen den vier Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C_3H_5\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}OC_3H_5\\CH_3\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\C_2H_3\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3\\C_2H_5\end{cases}.$$

Die zwei letzten dieser Formeln geben keine Rechenschaft von der Bildung von Essigsäure und Oxalsäure, welche bei der Oxydation des Anethols auftreten, da man nicht annehmen kann, dafs zwei Atome Kohlenstoff, von denen das eine dem Radical Aethyl, das andere dem Radical Vinyl angehört, sich während der Oxydation verbinden.

Es bleiben daher nur die zwei ersten Formeln, von denen die erste das Anethol als den Methyläther eines Allylphenols (Anols) auffafst, während die zweite es als den Allyläther eines Methylphenols (Cressols) hinstellt.

Beide Formeln eignen sich gleich gut zur Erklärung der Cahours'schen Reaction, welche sich durch folgende Gleichungen ausdrücken läfst:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C_3H_5\end{cases} + 4O = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases} + C_2H_4O_2$$

$$C_6H_4\begin{cases}OC_3H_5\\CH_3\end{cases} + 4O = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases} + C_2H_4O_2.$$

Diese Gleichungen sind analog denen, durch welche die Oxydation des von Tollens und Fittig*) dargestellten

*) Diese Annalen CXXXI, 303.

Aethylbenzols und des Dimethylbenzols (Xylols) ausgedrückt werden können:

$$C_6H_5.C_2H_5 + 6\,O = C_6H_5.CO_2H + CO_2 + 2\,H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + 6\,O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Die Kenntnisse, die wir bis jetzt von den Reactionen des Anethols besitzen, erlauben uns nicht, mit Sicherheit zwischen den zwei oben gegebenen Formeln zu entscheiden. Es sind dazu neue Untersuchungen nöthig, deren Richtung durch obige Betrachtungen angezeigt wird.

Wir haben behauptet, dafs das Anethol eine ätherartige Verbindung sei, indem wir uns auf die Producte der Oxydation desselben stützten; sind unsere Betrachtungen richtig, so mufs das Anethol auch die Eigenschaften eines Aethers besitzen, d. h. es mufs durch Jodwasserstoffsäure verseifbar sein. Dieser Versuch, der als Beweis für die Richtigkeit unserer Ansichten dient, erlaubt uns gleichzeitig, mit Sicherheit zwischen den zwei oben für Anethol gegebenen Formeln zu entscheiden. Das bei der Reaction entstehende Jodür mufs dasjenige Alkoholradical enthalten, welches mit dem Sauerstoff des Phenols verbunden war.

Wird Anethol mit wässeriger Jodwasserstoffsäure (bei 127° siedend) geschüttelt, so bildet sich ein Harz, und es scheint, als ob beim Erhitzen des Gemenges im zugeschmolzenen Rohr keine weitere Einwirkung stattfindet. Erhitzt man dagegen Anethol mit einer wässerigen Jodwasserstofflösung von oben angegebener Concentration bis zum Kochen des Jodwasserstoffs, ohne vorher die beiden Flüssigkeiten gemischt zu haben, so entsteht eine sehr lebhafte Reaction. Um das dabei entstehende Jodür nicht zu verlieren, haben wir den Versuch in folgender Weise ausgeführt. In einen Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler versehen, bringt man zwei Theile wässeriger Jodwasserstoffsäure, gieſst einen

Theil Anethol darauf und erhitzt zum Sieden. Das obere Ende des Destillationsrohrs steht mit einer durch Wasser gekühlten Vorlage in Verbindung. Bei der Reaction bildet sich ein Harz, das heftiges Stofsen verursacht; durch Platindraht kann dasselbe vermieden werden. Man setzt das Erhitzen einige Zeit fort und destillirt schliefslich.

Mit den Wasser- und Jodwasserstoffdämpfen geht ein Oel über; im Kolben bleibt eine harzartige Masse zurück, die wir bis jetzt noch nicht in eine zur Untersuchung geeignete Form bringen konnten. Das Destillat wird mit schwefliger Säure von freiem Jod befreit, gewaschen und getrocknet. Bei der Rectification geht der gröfste Theil zwischen 43 und 48° C. über, aus dem durch nochmalige Destillation ein fast constant bei 43° siedendes Product erhalten wird. Eine Jodbestimmung nach Carius gab folgendes Resultat:

Substanz = 0,3850; AgJ = 0,6155; Ag = 0,0113.

	ber. nach d. Formel CH_3J	gefunden
J	89,43	89,85.

Es ist also *Jodmethyl*. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pC. des angewendeten Anethols.

Der andere Theil des Destillats besteht aus einer sehr hoch siedenden Substanz, die wir bis jetzt noch in zu geringer Menge erhielten, um uns bestimmt über ihre Eigenschaften aussprechen zu können.

Unsere Versuche beweisen, dafs das Anethol ein Methyläther ist und gestützt auf obige Betrachtungen kann man ihm daher die rationelle Formel $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\C_3H_5\end{cases}$ geben.

Wir sind im Augenblick mit der Untersuchung anderer Derivate des Anethols beschäftigt und hoffen durch unsere Versuche die Bestätigungen obiger theoretischer Betrachtungen zu erlangen.

Paris, im Juli 1866. Laboratorium von Prof. Wurtz.

Ueber den Kochsalzgehalt von Extractum Carnis;

von Dr. *A. Tenner*, Apotheker in Darmstadt.

Im Novemberheft dieser Annalen sagt Freiherr v. Liebig S. 250 : „Ein Zusatz von Kochsalz (zum Fleischextract), der nur eine Gewichtsvermehrung, zum Nachtheil der Käufer, bezwecken könnte, müfste hiernach als ein absichtlicher Betrug angesehen werden.“ Und S. 251 : „Eine Probe von einem Fleischextracte, welcher in Darmstadt fabricirt wird, gab bei der Analyse 36 pC. Wasser und nahe 9 pC. Kochsalz. Der Fabrikant macht kein Geheimnifs aus dem Kochsalzzusatz, und es liefse sich dagegen kaum etwas sagen, wenn auf dem Zettel der Gefäfse, worin er verkauft wird, nicht gedruckt wäre, dafs sein Extract nach „Liebig's Procefs“ bereitet wäre; der nach meiner Methode bereitete Extract enthält aber kein Kochsalz.“

Ich sandte vergangenen Herbst durch einen Docenten in München eine Probe meines Fleischextracts an Herrn v. Liebig, mit dem Bemerken, dafs ich auf ein Pfund auserlesenes Ochsenfleisch, wie ich solches nur verwende, einen Scrupel Kochsalz zusetze. So weit sich obige Bemerkung nun auf mein Extract bezieht, diene Folgendes zur Erläuterung.

1) Durch einen Salzzusatz werden Haltbarkeit und das feine Aroma des Extracts gesichert; bei einem Scrupel auf ein Pfund Fleisch die Ausbeute aber kaum oder gar nicht erhöht, da ein Extract von dieser Consistenz durch den Salzzusatz wieder dünner wird und weiteres Eindampfen erfordert. Eine betrügerische Vermehrung der Ausbeute kann daher durch diesen Salzzusatz nicht erreicht werden. Auf

Verlangen wird übrigens auch Extract ohne denselben abgegeben.

2) Kuhfleisch giebt 3 bis $3^1/_2$ pC. Extract, das Fleisch gemästeter Ochsen jedoch 4 bis $4^3/_4$ pC., obiger Salzzusatz entspricht daher 5 bis 6 pC. im Extract.

3) Wenn die Analysen der Fleischasche richtig sind, so hat das Extract nicht nur Spuren, sondern einen normalen Gehalt von bis 4 pC. Chlorkalium oder Chlornatrium *); denn :

---

*) Rechnet man ein Pfund Fleischextract von 30 Pfund Fleisch, so macht der Zusatz von einem Scrupel Kochsalz zu einem Pfund Fleisch eine Gewichtsvermehrung des Extractes von $1^1/_4$ Unze oder beinahe 8 pC. aus. Für mich bedarf es übrigens keines Beweises, dafs Herr Dr. Tenner das Kochsalz aus ganz unverfänglichen Gründen seinem Präparate zugesetzt hat, was indessen mich nicht bestimmen kann, diesen Zusatz zu billigen. Nach der Analyse des Extractes von Dr. Tenner durch meinen Assistenten M. Hebberling, welche gleichzeitig mit der von einer Probe einer Sendung von amerikanischem Extracte gemacht wurde, enthielten beide :

	Extract	
	von Dr. Tenner	amerikanischer
Wasser	36,700	16
Asche	20,225	18
Verbrennliche Substanz	43,075	66
	100,000	100.

Wenn der amerikanische Extract auf 66 verbrennliche Substanz 18 Asche gab, so sollten 43,075 (wie in dem Extracte des Herrn Dr. Tenner) 11,7 geben; der Tenner'sche Extract gab aber 20,225, mithin 8,52 mehr, was dem Kochsalz zuzuschreiben war.

Was den Kochsalzgehalt des Fleischextractes betrifft, so verwechselt augenscheinlich Herr Dr. Tenner den Chlor- resp. den Chlorkaliumgehalt des Extractes mit *Kochsalz*gehalt. In meiner Abhandlung über das Fleisch (vgl. diese Annalen LXII) sagte ich vor 19 Jahren (S. 340) : „Ich habe bereits erwähnt, dafs die Fleischflüssigkeit aller Thiere reich an Kali ist, dafs sie Chlorkalium und nur Spuren von Kochsalz enthält; in dem Ochsenherzen fand Braconnot blofs Kali, kein Natron.“ Ich

Nach Keller's in v. Liebig's Laboratorium gemachten Untersuchungen (diese Annalen LXX, 91) giebt die Fleischbrühe aus 10 Pfund Fleisch 35,28 Grm. Asche, diese enthält 8,63 pC. Chlor, also 3,044 Grm.; geben in Amerika 34 Pfund Fleisch ein Pfund Extract, so entspricht diefs einem normalen Gehalt von 10,35 Grm. Chlor, oder 4,3 pC. Chlorkalium, oder 4,1 pC. Chlornatrium. Bei der stärkeren Ausbeute aus Ochsenfleisch berechnet sich derselbe immer noch auf gegen 3 pC. — Stölzel fand in der Ochsenfleischasche 4,86 pC. Chlor, hiernach würde sich der Salzgehalt auf $^4/_7$ der Keller'schen Zahlen berechnen. — Nach „Kletzinsky's Mittheilungen 1865" gab Extract aus Ochsenfleisch 12,55 pC. Asche und darin 10,38 pC. Kochsalz, was im Extract 1,3 pC. entspricht.

4) Wer Fleischextract bereitet, weifs, dafs der Wassergehalt nicht stets gleich zu treffen und dem Eindampfen durch starke Schaumbildung eine Grenze gesetzt ist; ein Extract mit 36 pC. Wasser wird aber keine dicke Latwergen-, sondern Syrupconsistenz haben.

5) Es liegt nicht in meinem Interesse, dafs mein etwas theureres Extract mit dem amerikanischen verwechselt werde;

---

habe seit dessen Gelegenheit gehabt, den amerikanischen Fleischextract häufig auf seinen Gehalt an Kochsalz untersuchen zu lassen und es sind darin immer nur sehr kleine Mengen von Natronsalzen gefunden worden, so dafs man, wie ich glaube, im Princip festzuhalten hat, dafs der Fleischextract kein Kochsalz enthalten solle. Es ist nicht zu bestreiten, dafs bei einem grofsen Blutreichthum des Fleisches der daraus bereitete Fleischextract mehr Kochsalz enthalten wird, namentlich bei Thieren, die im Stall gefüttert worden sind und die mehr Salz in ihrem Futter empfangen, als die in den südamerikanischen Pampas lebenden. Ich habe sogar in einem besonderen Fall (diese Annalen LXII, 241) das relative Verhältnifs von Natron zu Kali in der Fleischbrühe bestimmt.

J. v. L.

der Zusatz „nach Liebig's Methode bereitet", der überhaupt nur um Verwechslungen mit dem Meyer-Berck'schen sogenannten Fleischextract vorzubeugen, und schon ehe amerikanisches in den Handel kam, angenommen wurde, wird daher künftig wegbleiben und die Bezeichnung „*Deutsches Fleischextract*" gebraucht werden.

Ueber das sogenannte graphitförmige Bor.

(Aus den Nachrichten d. K. Societät der Wissenschaften zu Göttingen, Januar 1866.)

In der Abhandlung über das Bor *) haben wir unter dem obigen Namen eine Art dieses Körpers beschrieben, die durch ihren Metallglanz, ihre völlige Undurchsichtigkeit und andere Krystallform von dem durchsichtigen, quadratisch-krystallisirten Bor durchaus verschieden ist. Wir erhielten sie stets nur zufällig bei der Darstellung des letzteren, und damals in zu kleiner Menge, um sie einer genaueren Untersuchung unterwerfen zu können. Es hat sich nun gezeigt, dafs dieser Körper keineswegs reines Bor, sondern eine bestimmte Verbindung von Bor mit Aluminium ist.

Sie bildet sich stets bei der Darstellung des quadratischen Bors, vorzüglich, wie es scheint, wenn man bei dem Schmelzen von Aluminium mit Borsäure oder mit amorphem Bor nicht zu starke oder zu anhaltende Hitze giebt. Bei Auflösung des Aluminiums in verdünnter Salzsäure bleibt sie

*) Diese Annalen CI, 113. Vollständiger in den Abhandlungen der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Bd. VII, S. 288.

dann mit den Krystallen des Bors zurück und läfst sich durch Abschlämmen von diesen ziemlich leicht trennen. Sie bildet sich ferner, wenn man Aluminium in Chlorbordampf geschmolzen erhält.

Dieses Boraluminium krystallisirt in sehr dünnen, blafs kupferfarbenen, vollkommen und stark metallglänzenden sechsseitigen Tafeln mit äufserst schmalen Seitenkanten. Nach den Messungen von Prof. W. H. Miller *) gehört seine Krystallform zum monoklinen System. Selbst in den dünnsten Blättchen ist es vollkommen undurchsichtig. Es verbrennt nicht beim Erhitzen bis zum Glühen, sondern läuft nur dunkel stahlfarben an. In Chlorgas dagegen verbrennt es sehr glänzend zu Chloraluminium und Chlorbor. Von heifser concentrirter Salzsäure und heifser Natronlauge wird es unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst, jedoch nur sehr langsam. In mäfsig starker warmer Salpetersäure dagegen ist es leicht auflöslich.

Zur Analyse wurden 0,132 Grm. in Salpetersäure gelöst. Es blieben 0,033 Rückstand, bestehend aus kleinen Borkrystallen und Schlackentheilchen. Die wirkliche Menge angewandter Substanz betrug also nur 0,099 Grm.

Aus der Lösung wurde die Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und lange damit digerirt. Sie wog nach dem Glühen 0,132 Grm. Als sie mit Schwefelsäure und Alkohol digerirt und dieser angezündet wurde, verrieth sich durch die grüne Färbung der Flamme ein starker Borsäuregehalt **). Sie wurde daher mit Flufssäure digerirt, zur

*) Proceedings of the Royal Society Nr. 81, 1866.

**) Diese Erfahrung zeigt, dafs bei Mineralanalysen aus einer borsäurehaltigen Lösung die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak nicht frei von Borsäure gefällt werden kann. Dafs sie auch bei

Trockne verdunstet, die Masse mit Schwefelsäure erwärmt, wieder zur Trockne verdunstet und anhaltend geglüht, zuletzt im Dampf von kohlensaurem Ammoniak. Sie wog nun 0,102 Grm. = 0,05437 Aluminium oder 54,91 pC. in der Verbindung.

Bei einer zweiten Analyse mit 0,235 Grm. von einer anderen Bereitung blieben 0,087 fremder Beimengung; die eigentlich angewandte Menge war also = 0,148 Grm.

Die Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt und die Thonerde diefsmal mit Schwefelammonium gefällt. Sie wog nach dem Glühen 0,157 = 0,08369 Aluminium = 56,54 pC. in der Verbindung. Auch diese Thonerde zeigte sich noch nicht frei von Borsäure. Durch Behandlung mit Flufssäure und Schwefelsäure verminderte sich ihr Gewicht auf 0,150 = 0,07996 Aluminium oder 54,02 pC. in der Verbindung.

Diese Zusammensetzung entspricht, zwar nicht vollkommen, aber doch am nächsten, dem Verhältnifs von 1 Aeq. Aluminium auf 2 Aeq. Bor = 27,4 : 22.

		Analyse	
	AlB^2	1.	2.
Aluminium	55,46	54,91	54,02
Bor	44,54	45,09	45,98.

Anwendung von Schwefelammonium nicht ganz frei davon war, kann daher rühren, dafs dieses vielleicht freies Ammoniak enthielt.

W.

Vorläufige Notiz über einige Derivate des Nicotins;

von Dr. *Carl Huber*.

Durch Oxydation des Nicotins mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure habe ich eine gut characterisirte Amidosäure von der Formel $C_6H_5NO_4$ gewonnen, welche leicht krystallisirende Salze und mit salpetriger Säure Azo-Verbindungen liefert. Aus derselben habe ich bis jetzt durch Destillation mit Kalk eine ölige, in Wasser lösliche Base von der Formel C_5H_5N abgeschieden.

Neben dieser Säure findet sich bei den Oxydationsproducten des Nicotins noch eine andere (kohlenstoffreichere) in kleiner Menge und aufserdem *wenigstens Eine* Base.

Ich bin noch mit dem Studium der genannten Körper beschäftigt, hoffe aber in Kürze über die Eigenschaften derselben so wie über die Beziehungen zu anderen Körperklassen nähere Mittheilung machen zu können.

Heidelberg, den 21. Januar 1867.

Ueber die Mellithsäure;

von *Ad. Baeyer*.

(Briefliche Mittheilung.)

Bei einer mit Herrn Scheibler angestellten Untersuchung über die Mellithsäure hat sich herausgestellt, dafs dieselbe eine sechsbasische Säure ist und die Zusammen-

setzung eines Benzols besitzt, in welchem 6 Wasserstoff durch 6 Carboxyl CO_2H ersetzt sind : $C_6(CO_2H)_6$. Mit Kalk erhitzt zerfällt sie vollständig in Kohlensäure und Benzol; es gelingt aber auch, die 6 Kohlensäure nach einander abzuspalten. Mit Natriumamalgam behandelt nimmt nämlich die Mellithsäure 6 H auf und giebt die sechsbasische Säure $C_6H_6(CO_2H)_6$, welche mit Schwefelsäure erhitzt in die vierbasische Säure $C_6H_2(CO_2H)_4$ übergeht. Zu dieser addiren sich wieder 4 H, und die neue Säure verliert von Neuem Kohlensäure, wenn man sie mit Schwefelsäure erwärmt. So erhält man als letztes Glied der Umwandlung Benzoësäure.

Alle diese Säuren gehören folgenden beiden Reihen an, in welchen die aus der Mellithsäure dargestellten und mit Bestimmtheit nachgewiesenen mit einem Stern bezeichnet sind :

$*C_6(CO_2H)_6$	$*C_6H_6(CO_2H)_6$
$C_6H(CO_2H)_5$	
$*C_6H_2(CO_2H)_4$	$*C_6H_6(CO_2H)_4$
$C_6H_3(CO_2H)_3$	
$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_6(CO_2H)_2$
$*C_6H_5(CO_2H)$	

Die anderen Glieder werden sich jedenfalls auch noch aus der Mellithsäure darstellen lassen; da die ausführliche Bearbeitung so vieler neuen Substanzen aber eine beträchtlichere Quantität Honigstein erheischt, als mir zu Gebote steht, so richte ich an alle Diejenigen, welche im Besitze von diesem Körper sind, die ergebenste Bitte, mir von demselben etwas zukommen lassen zu wollen.

Berlin, Königl. Gewerbe-Academie, den 24. Januar 1867.

Ausgegeben den 16. Februar 1867.

Fig. 1.

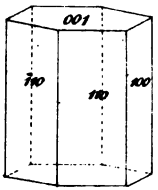


Fig. 2.

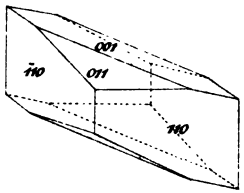


Fig. 3.

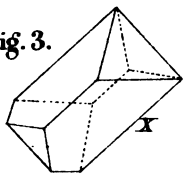


Fig. 4.

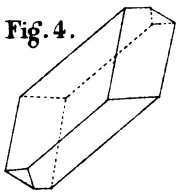


Fig. 5.

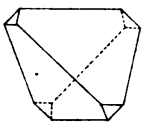


Fig. 6.

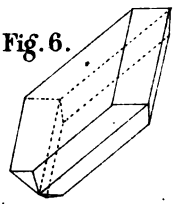
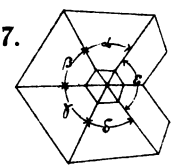


Fig. 7.



Lith. Anst. v. M. Singer, Lpzg.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLI. Bandes drittes Heft.

Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen und Gasen;

von *R. Bunsen.*

(Hierzu Tafel II.)

Das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Ermittelung des specifischen Gewichtes von Gasen und Dämpfen beruht nicht auf einem neuen Principe; es ist vielmehr von dem bisher üblichen nur in der practischen Ausführung verschieden. Dasselbe bezweckt, mit den bequemsten und einfachsten experimentellen Mitteln und den wenigsten Beobachtungselementen eine möglichst grofse Genauigkeit zu erreichen. Es beruht erstens auf der leichten Herstellung von Glasgefäfsen, welche bis auf Hundertel eines Cubikcentimeters in ihrem Rauminhalte übereinstimmen und deren Glasmasse dabei bis auf Bruchtheile eines Milligramms ein und dasselbe Gewicht hat; zweitens auf der Anwendung eines unveränderlichen, vollkommen luftdichten Verschlusses von sehr einfacher Einrichtung, der es möglich macht, ein und dasselbe ein- für allemal gewogene Gefäfs beliebig oft zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen sowohl als von Dämpfen benutzen zu können; und drittens endlich

auf der Beschaffung eines einfachen Mittels, um in einem verhältnifsmäfsig grofsen Luftbade beliebige, fast völlig constante Temperaturen für eine lange Zeitdauer herzustellen.

Zur Anfertigung der Gefäfse von gleicher Glasmasse und gleichem Rauminhalte schmilzt man eine Anzahl mit dem Schreibdiamanten numerirter grofser Glasröhren von ungefähr 25 Millimeter Durchmesser und 1,3 Millimeter Wandstärke an einem Ende zu einer gleichförmigen Wölbung zu und füllt dieselben mittelst einer guten Burette mit *gleichen*, etwa 170 bis 200 Cubikcentimeter betragenden Raumtheilen Wasser an. Ist der Wasserstand mit einem Kreidestrich bezeichnet, so zieht man die wieder entleerten und getrockneten Röhren nach dem Augenmafse in gleichen Entfernungen über dem Kreidestrich zu feinen, im Glase etwas verdickten, nicht ganz ein Millimeter weiten und ungefähr 100 Millimeter langen Spitzen aus, deren Enden man mit einem Diamanten scharf abscheidet und dann glatt schmilzt. Figur 1 stellt ein so hergerichtetes Glasgefäfs dar.

Ist von jedem Gefäfse *I II III*... das Gewicht R_1 R_2 R_3... in Grammen bestimmt, so füllt man jedes derselben mittelst eines hohlen Glasfadens, der mit einem Trichter durch ein Caoutchoucrohr verbunden ist, mit Wasser an und bestimmt abermals deren Gewichte W_1 W_2 W_3... Die Rauminhalte V_1 V_2 V_3... der Gefäfse in Cubikcentimetern sind dann :

$$\begin{aligned} I \ldots\ & W_1 - R_1 = V_1 \\ II \ldots\ & W_2 - R_2 = V_2 \\ III \ldots\ & W_3 - R_3 = V_3 \\ IV \ldots\ & W_4 - R_4 = V_4. \end{aligned}$$

Ergiebt sich dabei V_4 als das kleinste Volumen, so müssen die Rauminhalte der übrigen Gefäfse, wenn sie V_4 gleich werden sollen, verkleinert werden, und zwar

$$I \text{ um } V_1 - V_4$$
$$II \text{ „ } V_2 - V_4$$
$$III \text{ „ } V_3 - V_4$$
$$V \text{ „ } V_5 - V_4.$$

Diese Verkleinerung geschieht auf folgende Weise: Man zieht einen Glasstab zu massiven Fäden von einer solchen Dicke aus, dafs dieselben noch durch die capillaren Spitzen in die Glasgefäfse geschoben werden können. Ist s das specifische Gewicht des Glases, aus welchem diese Fäden bestehen, so hat man nur von diesen in gleich lange Stücke zerschnittenen und an den Enden rund geschmolzenen Fäden die Gewichte

$$s(V_1 - V_4)$$
$$s(V_2 - V_4)$$
$$s(V_3 - V_4)$$

abzuwägen und dieselben in die betreffenden Gefäfse fallen zu lassen, um den Hohlraum aller gleich grofs zu machen. In der folgenden Tabelle ist die Calibrirung von fünf solcher Gefäfse zusammengestellt:

Nummer der Gefäfse	Gewicht d. Gefäfse mit Luft R	Gewicht d. Gefäfse mit Wasser W	Hohlraum d. Gefäfse V	$V - V_4$	$s(V - V_4)$*)	$V - s(V - V_4)$
	Grm.	Grm.	CC.	CC.	Grm.	CC.
I	55,8237	234,053	178,2293	1,6051	4,0808	176,6242
II	57,2438	235,807	178,5632	1,9390	4,9297	176,6242
III	56,4273	233,255	176,8277	0,2035	0,5174	176,6242
IV	55,3758	232,000	176,6242	0,0000	0,0000	176,6242
V	51,6725	231,020	179,3475	2,7233	6,9236	176,6242

Das Gewicht der Gefäfse mit den darin befindlichen Glasfäden ist jetzt

$$I \ldots R_1 + s(V_1 - V_4)$$
$$II \ldots R_2 + s(V_2 - V_4)$$
$$III \ldots R_3 + s(V_3 - V_4).$$

*) $s = 2{,}5424$.

Es ergiebt sich unter diesen Gewichten $R_2 + s(V_2 - V_4)$ als das gröfste. Man hat daher die Gewichte der anderen Gefäfse hiervon abzuziehen, um die Gewichte der Glasmassen zu erhalten, welche ihnen zugelegt werden müssen, damit sie alle das Gewicht $R_2 + s(V_2 - V_4)$ haben. Diese den einzelnen Gefäfsen zuzulegenden Gewichte verfertigt man aus Glasstäben, von deren fein ausgezogenen Spitzen man so viel abbricht oder in einer keinen Lampenflamme wieder hinzuschmilzt, dafs sie die verlangte Schwere haben, worauf man sie an ihren Spitzen zu kleinen Knöpfen rund schmilzt und mit den Nummern der zugehörigen Gefäfse mit dem Schreibdiamanten versieht. Die folgende Tabelle giebt eine solche Gewichtsjustirung der obigen fünf Gefäfse :

Nummer der Röhre	R	$s(V - V_4)$	$R + s(V - V_4) = \Pi$	$\Pi_2 - \Pi$	$\Pi + (\Pi_2 - \Pi)$
I	55,8237	4,0808	59,9045	2,2690	62,1735
II	57,2438	4,9297	62,1735	0,0000	62,1735
III	56,4273	0,5174	56,9447	5,2288	62,1735
IV	55,3758	0,0000	55,3758	6,7977	62,1735
V	51,6725	6,9238	58,5963	3,5772	62,1735

Wenn im Folgenden von einem dieser justirten Gefäfse die Rede ist, so wird das ihm zukommende Glasgewicht $\Pi_2 - \Pi$ stets als zu demselben gehörig vorausgesetzt. Die Zahlen der letzten Verticalcolumne geben das Gewicht der einzelnen Gefäfse noch nicht mit aller Schärfe, da auf den Feuchtigkeitszustand und die Dichtigkeitsveränderungen der atmosphärischen Luft während der Wägungen keine Rücksicht genommen wurde. Für den Zweck der nachfolgenden Untersuchungen genügt es, nur die Gewichtsdifferenzen, welche die einzelnen Gefäfse zeigen, auf das Genaueste festzustellen. Diefs geschieht auf folgende Weise : Das Gefäfs *I* wird auf die rechte Wagschale, das Gefäfs *V* auf die linke gelegt

und die Gleichgewichtslage der Wage bestimmt. V wird darauf durch jedes der übrigen Gefäfse der Reihe nach ersetzt und die sich dabei ergebenden Gewichtsdifferenzen bestimmt. Bezeichnet man das unbekannte Gewicht des Gefäfses V mit T_V, die gefundenen successiven Differenzen mit Δ_{II} Δ_{III} Δ_{IV} und die Gewichte der Gefäfse entsprechend mit G_{II} G_{III} G_{IV}, so ergiebt sich :

$$\begin{aligned} G_{II} &= T_V + \Delta_{II} \\ G_{III} &= T_V + \Delta_{III} \\ G_{IV} &= T_V + \Delta_{IV} \\ G_V &= T_V. \end{aligned}$$

Um Δ, welches selten mehr als Bruchtheile eines Milligramms beträgt, zu bestimmen, wartet man am Besten die Gleichgewichtslage des Wagebalkens nicht ab, sondern berechnet den derselben entsprechenden Ausschlag der Zunge aus einer Anzahl beobachteter Schwingungen. Vor der Wägung wurden sämmtliche Gefäfse durch Aussaugen mittelst eines hohlen feinen Glasfadens mit der Luft, worin die Wägung geschah, gefüllt, mit einem Leinentuch abgewischt, rasch durch die Flamme einer nichtleuchtenden Lampe gezogen, um sie von jeder etwa anhaftenden Electricität zu befreien, und die Wägung selbst erst nach Verlauf von ungefähr $^3/_4$ Stunden ausgeführt, wobei stets das Gefäfs I als Tara auf der rechten Wagschale lag.

Die Abweichungen der nach unten gekehrten Zunge der Wage von der verticalen Stellung wurden als positiv gerechnet, wenn sie nach der Linken des Beobachters, als negativ, wenn sie nach der Rechten desselben stattfanden. Bezeichnen a_1, a_2, a_3 .... die in dieser Weise gerechneten, bei den Schwingungen des Wagebalkens aufeinander folgenden Maxima und Minima jener Abweichung, so giebt

$$r = \frac{1}{n}\left(\frac{a_1 + a_2}{2} + \frac{a_2 + a_3}{2} + \ldots \frac{a_n + a_{n+1}}{2}\right)$$

den Stand der Zunge für die Ruhelage des Wagebalkens an. Bei allen Wägungen wurden sieben Schwingungen mit dem Fernrohr beobachtet und die Ablesungen derselben erst begonnen, wenn das Maximum der Abweichung der Zunge zwischen + 5 und + 6 fiel, wie man aus folgendem Beispiel ersieht:

+ 5,9	
	+ 0,75
— 4,4	
	+ 0,45
+ 5,3	
	+ 0,70
— 3,9	
	+ 0,45
+ 4,8	
	+ 0,70
— 3,4	
	+ 0,50
+ 4,4	

$$r = \frac{3{,}55}{6} = + 0{,}592.$$

Aus der Regelmäfsigkeit der Differenzen in der zweiten Verticalcolumne läfst sich die Genauigkeit der einzelnen Wägungen beurtheilen, indem sich alle Fehler, die durch Bodenerschütterung, Luftzug, ungleiche Erwärmung der Wage u. s. w. herbeigeführt werden, sogleich als Unregelmäfsigkeiten in den Schwingungsdifferenzen zu erkennen geben. Eine wesentliche Bedingung für die Schärfe der Wägungen ist es, dieselben nach einem System auszuführen, bei welchem alle Veränderungen der Wage, die nicht innerhalb zweier kurz aufeinander folgender Wägungen eintreten, auf das Resultat keinen Einfluss ausüben können. Bezeichnet man mit r_2 r_3 r_4 r_5 den jedesmaligen, aus den Schwingungsbeobachtungen berechneten Stand der Zunge in der Ruhelage der Wage, bei successiver Belastung der linken Schale mit den Gefäfsen *II*, *III*, *IV*, *V*, unter Benutzung des Gefäfses *I* als Tara auf der rechten Schale, und nimmt man ein r — bei den vorliegenden Wägungen r_5 — als Punkt an, von welchem aus die Ausschläge gerechnet werden, so sind

$$r_2 - r_5 \qquad r_3 - r_5 \qquad r_4 - r_5 .$$

die Ausschläge in Scalentheilen, welche die betreffenden Gefäfse bei Ruhelage des Balkens hervorbringen. Hat man ein- für allemal das Gewicht δ bestimmt, welches bei Belastung mit einem der Gefäfse einem Ausschlage von einem Scalentheile entspricht, so erhält man die Gewichtsdifferenzen Δ, welche die einzelnen Gefäfse mit dem Gefäfse V zeigen, aus der Gleichung

$$\Delta = \delta\,(r_n - r_0).$$

Drei zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Wägungen gaben für δ

	0,00073 Grm.
	0,00071
	0,00073
im Mittel	0,00074

und als Gewichtsunterschiede zwischen V und II, III, IV

+ 0,00005	— 0,00031	— 0,00060
+ 0,00000	— 0,00026	— 0,00070
— 0,00005	— 0,00032	— 0,00074
$0,00000 = \Delta_{II}$	$-\ 0,00030 = \Delta_{III}$	$-\ 0,00068 = \Delta_{IV}$.

Zum luftdichten Verschliefsen der Gefäfse benutzt man gegen 50 Millimeter lange, etwa 5 Millimeter weite, nach ihrer Mitte hin sich allmälig etwas verengende Glasröhren, Fig. 2 $\alpha\alpha$, deren innere Wandungen mit nicht vulkanisirtem Caoutchouc ausgefüttert sind und deren Enden mit dem aus einem Glasstab vor der Lampe angefertigten Glasstöpselchen γ verschlossen werden. Die Ausfütterung mit Caoutchouc geschieht auf folgende Weise. Man bindet einen Faden von starkem Sattlerzwirn an das Ende einer Caoutchoucröhre ohne Naht, die ziemlich stark im Fleisch und etwas dicker als die Glasröhre sein mufs, welche damit ausgefüttert werden soll. Nachdem die über die Anknüpfung des Fadens hervorragende Caoutchoucmasse mit der Scheere so viel als möglich entfernt ist, werden die Glasröhren auf den Faden

gereiht. Zieht man den letzteren stark an, so verlängert sich das an einem Ende festgehaltene Caoutchoucrohr um das Vier- bis Sechsfache und wird dabei so dünn, dafs man die Glasröhren bequem in angemessenen Entfernungen von einander daraufschieben kann. Läfst man jetzt die ausgedehnte Röhre ihre ursprüngliche Gestalt wieder annehmen, so prefst sie sich mit solcher Gewalt in die Glasröhren ein, dafs sich, wo die Glaswand das Caoutchouc berührt, ein optischer Contact bildet. Diese allseitig von einer Glaswand umschlossenen Caoutchoucröhren ändern ihr Gewicht an der Luft fast gar nicht und geben, wenn man das eine Ende derselben mit dem Glasstöpsel verschliefst und in das andere die ausgezogene Spitze von Glasgefäfsen steckt, einen hermetischen Verschlufs, der sich jederzeit wieder leicht öffnen läfst *). Da diese Caoutchoucverschlüsse mitgewogen werden, so mufs ihr Gewicht ebenfalls gleich gemacht werden. Man versieht dieselben mit den ihren Gefäfsen zugehörigen Nummern und bewirkt ihre Justirung auf folgende Weise. Hat man z. B. fünf solcher Verschlüsse I_k, II_k, III_k, IV_k, V_k von ungefähr gleichen Dimensionen hergerichtet, so läfst man die zugehörigen, aus massiven Glasstäben gefertigten Stöpselchen, Fig. 2, γ nicht in einen Knopf zum Anfassen, sondern in einen langen ausgezogenen Glasfaden endigen. Durch Abbrechen und Wiederanschmelzen des Glasfadens

*) Vor den gewöhnlich benutzten Caoutchoucröhren verdienen diese ausgefütterten Glashülsen fast in allen Fällen den Vorzug. Sie lassen sich auch vortrefflich als Hähne benutzen, wenn man in die Caoutchoucröhre vor dem Einziehen in die Glashülse ein seitliches Loch mit der Scheere ausschneidet. Steckt man eine am Ende verschlossene Glasröhre mit seitlich eingefeilter Oeffnung in eine solche Caoutchouchülse, so kann man diese Oeffnung durch Drehung der Hülse um ihre Achse an der Caoutchoucwand verschliefsen, oder durch die ausgeschnittene Stelle des Caoutchoucs mit dem Canal der Hülse communiciren lassen.

lassen sich dann die Verschlüsse mit ihren Stöpseln leicht von nahezu gleichem Gewicht erhalten. Verschluſs I_k wird nun auf die rechte Schale als Tara und Verschluſs V_k auf die linke Schale gelegt, die Gleichgewichtslage der Wage durch Schwingungen beobachtet und die Gewichtsdifferenzen, welche II_k, III_k, IV_k mit V_k zeigen, wie es oben in Beziehung auf die Gefäfse geschah, genau bestimmt. Ist T_5 das unbekannte Gewicht von V_k, Δ_2 Δ_3 ... der Gewichtsunterschied zwischen V_k und den einzelnen Verschlüssen, so ergiebt sich für das Gewicht g derselben :

$$II_k \ldots g_2 = T_5 + \Delta_2$$
$$III_k \ldots g_3 = T_5 + \Delta_3$$
$$IV_k \ldots g_4 = T_5 + \Delta_4.$$

Die auf diese Weise ausgeführten Wägungen ergaben

	— 0,00059	— 0,00060	— 0,00041
	— 0,00062	— 0,00046	— 0,00043
	— 0,00070	— 0,00055	— 0,00053
	— 0,00040	— 0,00043	— 0,00033
im Mittel	$-0{,}00056 = \Delta_2$	$-0{,}00051 = \Delta_3$	$-0{,}00043 = \Delta_4$.

Unter den justirten Gefäfsen findet sich stets eins, hier das Gefäfs IV, welches gar keine Glasfäden enthält. Dasselbe dient zur Aufnahme der Gase oder Dämpfe, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll.

Das Gefäfs, welches die wenigsten Glasfäden enthält, hier III, dient zur Aufnahme der trockenen atmosphärischen Luft, mit der das Gas oder der Dampf verglichen werden soll.

Das Gefäfs V, welches die meisten Glasfäden enthält, wird mittelst einer Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen.

Das Gefäfs II wird mit der darin befindlichen Luft von beliebiger Beschaffenheit zugeschmolzen und dient bei allen Wägungen als Tara auf der rechten Schale. Um bei allen späteren Wägungen stets nur eine und dieselbe Wagschale

zum Auflegen der Gewichte benutzen zu können, ist es noch zweckmäfsiger, auch diese Tara erst luftleer zu machen und dann zuzuschmelzen.

Das Gefäfs *I* endlich wird in Reserve zurückgelegt, um mit Hülfe desselben jederzeit ein neues Gefäfs herstellen zu können, wenn eins der alten zerbrochen oder unbrauchbar wird.

Denken wir uns *IV* mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe, *III* mit trockener atmosphärischer Luft angefüllt und beide unter einem und demselben unbekannten Drucke und bei ein und derselben unbekannten Temperatur mit ihren Caoutchouchülsen verschlossen, so ist die Gewichtsdifferenz, welche zwischen dem luftleeren Gefäfse *V* und dem mit Gas oder Dampf gefüllten *IV* besteht, dividirt durch den Gewichtsunterschied, welchen dasselbe luftleere Gefäfs *V* und das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäfs *III* zeigt, das gesuchte, auf Luft als Einheit bezogene specifische Gewicht.

Es ist zweckmäfsig, um sich vor Verwechslungen und Rechnungsfehlern möglichst sicher zu stellen, alle Wägungen nach ein und demselben Schema auszuführen. Jede einzelne Wägung setzt sich aus drei Elementen zusammen:

1) dem Auflegen der Gewichte p zur Auswägung bis auf Centigramme;

2) der Einstellung des Milligrammhakens auf den Theilstrich m zur Auswägung bis auf Milligramme;

3) den Schwingungsbeobachtungen δr zur Auswägung bis auf Zehntel-Milligramme.

Es seien, während II_k und *II* als Tara auf der rechten Wageschale, IV_k und *IV* mit dem darin befindlichen Gase oder Dampfe vom Gewichte P_g auf der linken liegt, die gefundenen Werthe der drei Wägungselemente p_t, m_g, δr_g, wo p_t negativ ist, wenn das Gewicht auf die rechte Schale

gelegt wird, positiv dagegen, wenn es auf der linken liegt, m für den rechten Arm des Wagebalkens positiv, für den linken negativ zu nehmen ist und die Ausschläge der vertical herabreichenden Zunge nach links positiv und nach rechts negativ zu setzen sind. Man hat dann für das auf den Nullpunkt der Scale bezogene Gewicht G der Belastung :

$$G = T_V + \Delta_{IV} + T_5 + \Delta_4 + p_t + m_g + \delta r_g + P_g.$$

Werden jetzt IV_k und IV durch das luftleere Gefäfs V nebst V_k ersetzt und die drei neuen Wägungselemente p_g, m_V und δr_V für die der vorigen gleiche Belastung G abermals bestimmt, so hat man, wenn bei dieser zweiten Wägung, wie es am Bequemsten ist, p_t auf der Wage liegen bleibt :

$$G = T_V + T_5 + p_t + m_V + \delta r_V + p_g$$

und mithin durch Subtraction beider Gleichungen das Gewicht P_g des in dem gewogenen Gefäfse IV enthaltenen Gases oder Dampfes :

$$P_g = p_g + m_V - m_g + \delta r_V - \delta r_g - \Delta_{IV} - \Delta_4.$$

Ganz auf gleiche Weise findet man das Gewicht P_1 der in dem Gefäfse III bei gleicher Temperatur und gleichem Druck eingeschlossenen trockenen atmosphärischen Luft :

$$P_1 = p_1 + m_v - m_1 + \delta r_v - \delta r_1 - \Delta_{III} - \Delta_3.$$

Da nun die Gewichte gleicher Volumina von Dämpfen und Gasen bei hinlänglicher Entfernung von ihrem Condensationspunkte, beide von ein und derselben beliebigen Temperatur und von ein und demselben beliebigen Drucke, sich wie ihre Dichtigkeiten verhalten, so ergiebt sich das gesuchte specifische Gewicht S des Gases oder Dampfes aus der Gleichung :

$$S = \frac{P_g}{P_1}.$$

Ist man nicht im Besitze der Mittel, das Gefäfs V vollständig luftleer zu machen, so berechnet man aus dem Volumen desselben, der Temperatur und dem Manometerstande

der Lupftpumpe beim Zuschmelzen das Gewicht λ des nicht fortgeschafften Luftrückstandes. Die vollständige Gleichung wird dann :

$$S = \frac{p_g + m_v - m_g + \delta r_v - \delta r_g - \Delta_{IV} - \Delta_4 + \lambda}{p_l + m_v - m_l + \delta r_v - \delta r_l - \Delta_{III} - \Delta_3 + \lambda}$$

Beim Zuschmelzen des 176,6 CC. fassenden Gefäfses V betrug die Temperatur 18° C. und der Stand des Manometers 0^m,0030 Quecksilberdruck. Daher ist

$$\lambda = 0{,}00085 \text{ Grm.}$$

Da nur die Caoutchouchülsen der Gefäfse *III* und *IV* erneuert zu werden brauchen, die Hülsen I_k und V_k der Gefäfse *I* und *V* aber bei der Wägung nur die Rolle von Gewichten spielen, so ist es zweckmäfsig, diese Hülsen I_k und V_k gleich anfangs durch Glasgewichte zu ersetzen, die unveränderlicher sind und mit Hülfe deren man jederzeit das Gewicht der neu angefertigten Stöpsel III_k und IV_k wieder bestimmen kann. Es ist überhaupt gerathen, die Hülsen III_k und IV_k, wenn deren Caoutchouc mit trockenen Gasen oder Dämpfen während eines Versuchs in Berührung gekommen ist, vor jedem neuen Versuch zu wägen und erforderlichen Falls mit einer neuen Caoutchoucfütterung zu versehen.

Der Thermostat, in welchem die Gefäfse mit trockener atmosphärischer Luft und mit Gas oder Dampf auf ein und dieselbe constante Temperatur erhitzt werden, ist Fig. 3 abgebildet. *A* ist ein 40 Centimeter langer, unten geschlossener Cylinder von Kupferblech, dessen Querschnitt eine Ellipse darstellt, mit einer horizontalen grofsen Achse von 8 Centimeter und einer kleinen von 5,5 Centimeter. Von demselben gehen an sieben Stellen in gleich weiten Entfernungen von einander je zwei 7 bis 8 Millimeter dicke eingeniethete und mit Schlagloth angelöthete Kupferdrähte aus, welche so durch die Lampenschornsteine geführt sind, dafs sie die verticale Achse des Flammenkegels der nicht leuchtenden

Lampe rechtwinkelig in einer Höhe durchsetzen, wo die Temperatur am höchsten und gleichförmigsten ist. Durch diese Vorrichtung wird bewirkt, dafs die dem Kupfergefäfs durch Leitung zugeführte Wärmemenge innerhalb gewisser Grenzen von der Höhe der Flammen fast ganz unabhängig ist und fast nur von dem Abstande derselben von dem Kupfergefäfse bedingt wird. Um die Ungleichheiten in der Vertheilung der auf diese Weise zugeführten Wärmemenge fortzuschaffen, ist im Kupfergefäfs ein zweites, etwas kleineres, gleich geformtes, ebenfalls unten geschlossenes, mit dem Aeufseren fest verbundenes so angebracht, dafs beide durch eine dünne Luftschicht von einander getrennt sind. Die Ungleichheiten in der Erhitzung der äufseren Kupferhülle werden in dieser Luftschicht durch Strahlung so vollständig ausgeglichen, dafs man bei richtiger Einstellung der Lampen innerhalb der inneren Kupferhülle eine gleichförmige Temperatur erhält, welche während sehr langer Zeitdauern von dem Augenblick an auf fast ganz gleicher Höhe fixirt bleibt, wo das Gleichgewicht zwischen der von den Drähten zufliefsenden und der durch die Luft abgeführten Wärme eingetreten ist. Beide Kupfergefäfse sind oben durch Deckel verschliefsbar, die mit drei correspondirenden Löchern versehen sind, durch welche die Spitzen der zu erhitzenden Glasgefäfse und nöthigen Falls auch ein Thermometer hindurchgeführt werden kann. Um möglichst constante Temperaturen zu erhalten, mufs der Apparat sorgfältig vor Luftzug und anderen abkühlenden oder erhitzenden Einflüssen bewahrt und die Flammenhöhe bei bedeutenden Aenderungen des Gasdrucks mittelst des Gashahns oder durch einen Regulator nahezu gleich erhalten werden. Beträgt der Gasdruck nur 6 bis 7 Linien Wasserhöhe, wie ihn die Gasbereitungsanstalten gewöhnlich einzuhalten pflegen, so darf die Blechröhre, welche

dem Apparate das Gas aus dem Hauptrohr zuführt, kaum weniger als einen Zoll Durchmesser haben, damit die Flammen eine solche Höhe erreichen, dafs beide Zuleitungsdrähte noch im mittleren Theile des Flammenkegels liegen und nicht etwa der obere Draht nur durch die Flammenspitze erhitzt wird.

Die Flammen können in drei gleich weit von einander abliegenden, auf den Zuleitungsdrähten durch Kerben bezeichneten Abständen vom Kupfergefäfs eingestellt werden. Diesen drei Abständen entsprechen die Temperaturen 123°,6, 144°,6 und 176° C. Versieht man die Zuleitungsdrähte mit einer zweiten Reihe von Flammen, so steigt die Temperatur auf 210° C. Bringt man eine gröfsere Zahl von Zuleitungsdrähten an, so lassen sich leicht constante Temperaturen über 300° C. herstellen *).

Bemerkt man, dafs die Temperatur um 0°,1 bei 0°,2 zu variiren beginnt, so genügt es schon, eine der Lampen ein wenig zu verschieben, um die Temperatur wiederherzustellen, wie man aus den folgenden Beobachtungen **) sieht, bei denen weder der Gashahn verändert, noch ein besonderer Regulator benutzt wurde.

Erste Einstellung :

8h	0′	7,0° C.	8h	15′	111,8
	5	55,0		20	119,6
	10	93,8		25	122,2

*) Ich bediene mich fast immer bei chemischen Operationen, die eine constante Temperatur erfordern, solcher Thermostaten mit seitlicher Wärmezuleitung in den verschiedensten, den Umständen angepafsten Formen.

**) Die Zeitpunkte, wo eine kleine Verrückung einer Lampe nöthig wurde, sind mit einem Sternchen bezeichnet.

Erste Einstellung :		Zweite Einstellung :	
30′	123,1°	10h 0′	143,0° C.
35	123,3	5	144,6
40*	123,4	10*	144,9
45	123,3	15	144,7
50	123,2	20	144,4
55	123,2	25	144,1
9h 0*	123,4	30	144,5
5	123,2	35	144,5
10	123,2	40	144,4
15	123,2	45	144,4
20*	123,4	50	144,4
25	123,5	55	144,3
30	123,2	11h 0	144,3.
35	123,2		

Die Füllung der im Thermostaten befindlichen Gefäfse geschieht auf verschiedene Weise, je nachdem es sich um Gase oder Dämpfe handelt. Bei dem Einfüllen von Gasen verfährt man folgendermafsen:

Die Gefäfse III und IV, welche das Gas und die trockene atmosphärische Luft aufnehmen sollen, werden in den Thermostaten gebracht, wo sie auf einem Drahtgestell ruhend, überall und gleichförmig von einer Luftschicht umgeben sind. Man verschliefst den Thermostaten mit seinen Deckeln und verstopft die Löcher, aus denen die capillären Röhren der Gefäfse hervorragen, mit Stöpseln von Kork oder Kreide, die durchbohrt und der Länge nach in zwei aufeinander passende Hälften durchschnitten sind.

Durch das dritte obere, in ähnlicher Weise verschlossene Loch des innern und äufsern Deckels wird ein Thermometer eingeführt, um den Zeitpunkt beobachten zu können, wo die Temperatur stationär geworden ist. Die atmosphärische Luft und das zu untersuchende Gas werden in die Caoutchoucschläuche *a a* geleitet und treten, nachdem sie in den Chlor-

calciumröhren *d* getrocknet sind, aus den Caoutchouchülsen *c* aus. Man leitet sie von da mittelst des in die Hülse *c* luftdicht eingesteckten capillaren Glasfadens Fig. 5 durch die etwas weiteren capillären Hälse der Glasgefäfse bis auf den Boden der letzteren. Um diefs sicher und bequem ausführen zu können, legt man den Glasfaden auf das in gleicher Neigung mit dem Thermostaten eingestellte Bret *b*, läfst ihn in das Gefäfs hinabgleiten und verbindet ihn dann durch einfaches Einstecken in die Caoutchouchülse *c* mit dem Trockenrohr *d*, was bei der Biegsamkeit des Glasfadens sehr bequem zu bewerkstelligen ist. Ist die atmosphärische Luft durch die getrockneten Gase völlig aus den Gefäfsen verdrängt, so zieht man den Glasfaden in ähnlicher Weise wieder heraus. Geschieht diefs langsam, so fliefst bei specifisch schwereren Gasen so viel von dem im oberen erweiterten Theile des Glasfadens befindlichen Gase aus seiner unteren Oeffnung aus, als dem Volumen des hervorgezogenen Glasfadens entspricht. Aber selbst wenn diefs nicht der Fall wäre, würde immer noch ein merklicher Fehler nicht zu befürchten sein, da das Volumen des Glasgefäfses gegen 176 CC., das des Glasfadens, um welches diese 176 CC. verkleinert werden würden, nur 0,09 CC. beträgt, der begangene Fehler also nicht mehr als ungefähr $^5/_{10000}$ des Gesammtvolumens ausmacht.

Handelt es sich um Dampfdichtebestimmungen, so wird die trockene atmosphärische Luft auf die eben angegebene Weise in das betreffende Gefäfs geleitet, die zur Dampfbildung bestimmte Flüssigkeit in das für die Gaswägungen bestimmte Gefäfs mittelst eines Trichters mit capillarem Stiel eingefüllt und das Gefäfs in den Thermostaten gebracht. Man versieht jetzt das aus dem Kork des Thermostaten hervorragende Capillarrohr des Dampfgefäfses mit der Fig. 3 *B* abgebildeten Vorrichtung, welche dazu bestimmt ist,

sowohl die verdampfte Flüssigkeit ohne Verlust wiederzugewinnen, als auch während und nach der Verdampfung einen Selbstverschlufs der Capillarröhre zu bewirken, der den dampferfüllten Hohlraum des Gefäfses von der äufsern atmosphärischen Luft dampfdicht absperrt. Fig. 6 zeigt diese Einrichtung in ihren Einzelnheiten: a ist ein dicker, die Capillarröhre des Dampfgefäfses nicht ganz ausfüllender Platindraht; b ein über Draht und Capillare geschobenes, auf beiden Seiten offenes Rohr zur Abführung der Dämpfe. Der bei f zwischen Glaswand und Draht hervordringende Dampfstrahl bewirkt, indem er sich in die weitere Röhre b ausbreitet, eine Aspiration an der Röhrenmündung c, wodurch ein Herabfliefsen und Abtropfen condensirter Flüssigkeit durch das etwas abwärts gerichtete offene Ende c vollständig verhindert wird; d ist ein dicht vor dem Kork befindlicher, bei d plattgeschlagener und der Glasoberfläche angepafster Kupferdraht, der durch das kleine Gewicht β horizontal gehalten wird. Man erhitzt denselben durch die an dem Thermostaten Fig. 3 seitlich angebrachte bewegliche Lampe gerade so stark, dafs er bei d mit einem Tröpfchen der zu dem Versuch dienenden Flüssigkeit befeuchtet ein zischendes Geräusch verursacht. Es wird durch diesen erhitzten Draht verhindert, dafs in und hinter dem vom Kork umschlossenen Theile des Dampfgefäfses sich Flüssigkeitstropfen condensiren, welche das Ergebnifs des Versuchs völlig illusorisch machen würden. Die Dämpfe der im Thermostaten kochenden Flüssigkeit gehen durch die Röhre b in die Fig. 3 B abgebildete Kühlvorlage. Sie condensiren sich in Folge der Wärmeausstrahlung des Platindrahtes a bei f zu einer kleinen, von den Dämpfen durchströmten Flüssigkeitsschicht, die den Luftzutritt in das Dampfgefäfs verhindert. Kommt die Verdampfung ihrem Ende nahe, so wird die kleine Flüssigkeitsschicht von immer langsamer auftretenden

Dampfblasen durchströmt; nach Beendigung der Verdampfung hören die Dampfblasen ganz auf; die Flüssigkeitsschicht zieht sich zwischen Glaswandung und Platindraht in die Capillare des Dampfgefäfses und bildet einen Flüssigkeitsfaden, der als dampfdichter Verschlufs wirkt. Es ist nicht zu befürchten, dafs dieser Flüssigkeitsfaden durch die Ausdehnung des vom Kochpunkt der Flüssigkeit bis zur Temperatur des Thermostaten erhitzten Dampfes vorgeschoben und zerstört wird, denn aller Dampf, der aus dem Dampfgefäfs in die Capillarröhre tritt, wird in dem erkalteten Theile derselben zwischen *c* und *d* condensirt und bewirkt nur eine Verlängerung des absperrenden Fadens. Auf der anderen Seite kann der Faden eben so wenig bei eintretender Abkühlung des Dampfes bis in oder hinter den Kork *γ* zurückgesogen werden, da er sich der erhitzten Stelle *d* weder nähern, noch dieselbe passiren kann, ohne selbst die Dampfmenge zu erzeugen, welche ihn in seine ursprüngliche Lage zurückversetzt. Wird der Faden bei der sich allmälig steigernden Temperatur dennoch vorgeschoben, so darf man mit Sicherheit schliefsen, dafs der Dampf mit einem permanenten Gase verunreinigt ist, das entweder von etwas im Dampfgefäfs zurückgebliebener atmosphärischer Luft, oder von einer Zersetzung des Dampfes in *permanente* Gase herrühren kann. Die Temperatur, welche von einem Dampfe ohne bleibende Zersetzung desselben nicht mehr vertragen wird, giebt sich durch dieses Merkmal sogleich zu erkennen.

Der beschriebene Dampfverschlufs macht die Bestimmung von Dampfdichten zu einer sehr bequemen und sicheren Operation. Man hat einfach nur das mit der betreffenden Flüssigkeit versehene Gefäfs neben das von trockener Luft durchströmte Gefäfs in den Thermostaten zu bringen, den Apparat bis zur Bildung des Flüssigkeitsfadens ohne Aufsicht sich selbst zu überlassen, dann auf das mit trockener atmo-

sphärischer Luft gefüllte Gefäfs ein Chlorcalciumröhrchen zu stecken, den Apparat abermals anderthalb Stunden sich selbst zu überlassen und endlich die Caoutchouchülsen aufzusetzen, nachdem man zuvor den Flüssigkeitsfaden zwischen *c* und *d* mit einem Lampenflämmchen möglichst rasch und vollständig entfernt hat. Die Gefäfse sind dann nur noch abzuwischen, durch die Flamme zu ziehen, zwei Stunden erkalten zu lassen, und die beiden Gewichtsdifferenzen derselben mit dem luftleeren Gefäfs auf einer guten Wage zu bestimmen.

Die beschriebene Methode hat das Eigenthümliche, dafs man durch sie stets, unter Benutzung ein und derselben Gefäfse, das specifische Gewicht nicht nur der Gase, sondern auch der Dämpfe durch einfache Bestimmung zweier Gewichtsdifferenzen erhält, ohne das Volumen, den Druck und die Temperatur dieser Dämpfe und Gase zu kennen. Die Wägungsfehler, welche aus den hygroscopischen Eigenschaften des Glases, dem veränderlichen Wasserdampfgehalt und den Druck- und Temperaturveränderungen der in der Wage befindlichen atmosphärischen Luft entspringen, sind dabei so vollständig als möglich eliminirt.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs wenn man, auf die gröfste Genauigkeit verzichtend, noch den Barometerstand, die Temperatur des Thermostaten und den Rauminhalt des Dampfgefäfses mit in Rechnung zieht, schon *drei* Gefäfse für die Versuche genügen, und dafs man, freilich mit noch gröfseren Opfern an Genauigkeit, indem man noch den Barometerstand und die Temperatur in der Wage mit beobachtet, schon mit zwei stets von neuem verwendbaren Gefäfsen für alle Dampf- und Gasdichtebestimmungen ausreicht.

Aus den folgenden Versuchen, welche mit einer nur 100 Grm. Belastung ertragenden Wage ausgeführt wurden, läfst sich der Grad von Genauigkeit ermessen, der durch die beschriebene Methode erreichbar ist. Ich gebe zunächst

sechs Kohlensäurebestimmungen, bei deren jeder sowohl das Gas, als die trockene atmosphärische Luft von Neuem in die Gefäfse gefüllt wurde und die Temperatur des Thermostats zwischen 10° C. und 15° C. betrug.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV	Versuch V	Versuch VI
p_g	+ 0,3200	+ 0,3200	+ 0,3200	+ 0,3300	+ 0,3200	+ 0,3200
r_g	+ 0,595	+ 0,196	— 0,104	+ 0,066	— 0,508	— 0,262
r_g	— 0,010	— 0,516	— 0,400	+ 0,950	+ 0,141	+ 0,079
m_g	+ 4,0	+ 4,0	+ 3,4	+ 4,2	+ 5,4	+ 5,0
m_v	+ 7,0	+ 6,0	+ 9,3	0,0	+ 9,4	+ 9,0
Δ_{IV}	— 0,00068	— 0,00068	— 0,00068	— 0,00068	— 0,00068	— 0,00068
Δ_4	— 0,00043	— 0,00043	— 0,00043	— 0,00043	— 0,00043	— 0,00043
λ	+ 0,00085	+ 0,00085	+ 0,00085	+ 0,00085	+ 0,00085	+ 0,00085
p_l	+ 0,2100	+ 0,2100	+ 0,2100	+ 0,2100	+ 0,2100	+ 0,2100
r_v	+ 0,516	+ 0,409	— 0,508	+ 0,354	+ 0,016	— 0,250
r_l	+ 0,975	+ 0,253	— 0,025	— 0,466	— 0,387	+ 0,050
m_l	+ 4,0	+ 4,0	+ 3,2	+ 4,4	+ 6,0	+ 5,4
m_v	+ 6,0	+ 5,0	+ 6,8	+ 6,0	+ 7,0	+ 7,0
Δ_{III}	— 0,0003	— 0,0003	— 0,0003	— 0,0003	— 0,0003	— 0,0003
Δ_3	— 0,00051	— 0,00051	— 0,00051	— 0,00051	— 0,00051	— 0,00051
δ	+ 0,00074	+ 0,00074	+ 0,00074	+ 0,00074	+ 0,00074	+ 0,00074

Aus diesen Wägungselementen ergeben sich folgende Werthe für das specifische Gewicht der Kohlensäure:

I . . . 1,525
II . . . 1,525
III . . . 1,528
IV . . . 1,529
V . . . 1,528
VI . . . 1,529.

Bei keinem der Versuche erreichte die gewogene Kohlensäure ein Gewicht von 0,35 Grm. Nach Regnault's classischen, mit mehr als 19 Grm. Kohlensäure ausgeführten Untersuchungen beträgt das specifische Gewicht dieses Gases:

1,52901.

Die folgenden Versuche sind in denselben Gefäfsen, welche zu den Kohlensäurebestimmungen dienten, mit rei-

nem Aethyloxyd ausgeführt, dessen Dampf bis auf 143° C. erhitzt war.

Die Gefäfse wurden bei jedem Versuch neu gefüllt :

	Versuch VII	Versuch VIII	Versuch IX
p_g	+ 0,3700	+ 0,3900	+ 0,3800
r_v	+ 0,317	+ 1,150	+ 0,525
r_g	— 0,471	— 0,558	+ 0,458
m_g	+ 0,6	+ 8,7	0,0
m_v	+ 7,1	0,0	+ 3,5
Δ_{IV}	— 0,00068	— 0,00068	— 0,00068
Δ_4	— 0,0002	— 0,00060	+ 0,0003
λ	+ 0,00085	+ 0,00085	+ 0,00085
p_l	+ 0,1500	+ 0,1500	+ 0,1500
r_v	— 0,250	— 0,150	— 0,667
r_l	— 0,208	+ 0,691	+ 0,541
m_l	+ 9,4	+ 0,4	+ 0,3
m_v	+ 6,0	0,0	0,0
Δ_{III}	— 0,0003	— 0,0003	— 0,0003
Δ_3	+ 0,00023	+ 0,00023	+ 0,00023
δ	+ 0,0005	+ 0,0005	+ 0,0005

Diese Wägungen geben folgende Werthe für das specifische Gewicht des Aetherdampfes :

VII . . . 2,569
VIII . . . 2,563
IX . . . 2,565.

Die folgenden beiden Bestimmungen von Wasserdampf, der bis auf 143° C. erhitzt war, wurden ebenfalls mit denselben Gefäfsen ausgeführt. Die ganze Menge des gewogenen Wasserdampfes betrug nur ungefähr 80 Milligramm.

	Versuch X	Versuch XI
p_g	+ 0,0800	+ 0,0800
r_v	+ 0,608	— 0,550
r_g	+ 0,573	+ 0,591
m_g	+ 2,2	+ 3,4
m_v	0,0	0,0
Δ_{IV}	— 0,00068	— 0,00068
Δ_4	— 0,00451	— 0,00271
λ	+ 0,00085	+ 0,00085

	Versuch X	Versuch XI
p_1	+ 0,1400	+ 0,1300
r_v	— 0,116	+ 0,291
r_1	+ 0,050	+ 0,091
m_1	+ 6,4	+ 1,1
m_v	0,0	0,0
Δ_{III}	— 0,00030	— 0,00030
Δ_s	+ 0,00111	+ 0,00108
δ	+ 0,0005	+ 0,0005

Die aus diesen Elementen berechneten Werthe des specifischen Gewichts von Wasserdampf sind:

X . . . 0,629

XI . . . 0,622.

Da bekanntlich das specifische Gewicht der Dämpfe nicht unwesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher dieselben bei dem Versuch erhitzt wurden, so ist es unter Umständen von Werth, diese Temperatur genau angeben zu können. Dieselbe läfst sich am Besten aus dem Gewicht P_1 der im Gefäfs *III* enthaltenen trockenen atmosphärischen Luft, deren Volumen V aus der Calibrirung bekannt ist, berechnen, wenn man bei dem Verschliefsen des Gefäfses noch den Barometerstand P beobachtet. Nennt man den Ausdehnungscoëfficienten der Luft α, den des Glases β und setzt man:

$$\frac{0{,}76 \times 773\, P_1}{V P} = A,$$

so ist die gesuchte Temperatur:

$$t = \frac{A-1}{\beta - \alpha \cdot 1}.$$

Ueber Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffaufnahme während des Wachens und Schlafens beim Menschen;

von Dr. *Max v. Pettenkofer* und Dr. *Karl Voit* *).

Die Fortsetzung unserer gemeinschaftlichen Untersuchungen über den gesammten Stoffwechsel führte Professor Voit und mich auf ein merkwürdiges Verhältnifs zwischen Kohlensäureabgabe und Sauerstoffaufnahme beim Menschen während des Tages und der Nacht, oder eigentlich während des Zustandes des Wachens und des Schlafens. Die Methoden, nach denen Kohlensäure, Wasser, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff mit meinem Respirationsapparate bestimmt werden, habe ich in früheren Abhandlungen mitgetheilt; was die Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs anlangt, verweise ich auf meine Vorträge in den Klassensitzungen der Münchener Academie vom 10. Mai und 14. Juni 1862 **), ferner auf meinen Vortrag vom 14. Februar 1863 ***). Nach der dort mitgetheilten Methode ruht meine Bestimmung des Sauerstoffs auf der Ermittelung sämmtlicher beim Stoffwechsel betheiligter Gewichtsverhältnisse mit Ausnahme des Sauerstoffs selbst, welcher sich eben so wie bei der organischen Elementaranalyse aus dem Verluste ergiebt und durch Ermittelung des Körpergewichtes vor und nach dem Versuche und des Gewichtes der Nahrung und des Getränkes, dann der Ausscheidungen durch Darm und Nieren, sowie durch

*) Vorgetragen in der Sitzung der mathematisch-physikalischen Classe der k. bayer. Academie der Wissenschaften zu München am 10. November 1866 von Dr. M. v. Pettenkofer.

**) Sitzungsberichte, Jahrgang 1862, Bd. II, S. 56 u. S. 88.

***) Ebendas. Jahrgang 1863, Bd. I, S. 152.

Haut und Lunge gefunden wird. Auf die Sauerstoffzahl fallen mithin alle Fehler, welche bei den einzelnen Wägungen und Bestimmungen gemacht werden. Ich will daher zunächst darüber Aufschluſs geben, wie viel dieser Fehler überhaupt und höchstens betragen kann.

Die Brückenwage, auf welcher der Mensch, der dem Versuche sich unterzieht, gewogen wird, gestattet eine Ablesung bis zu 5 Grammen, dieser Fehler kann somit 10 Grammen betragen. Die flüssige und feste Nahrung, sowie Harn und Koth werden auf einer Wage gewogen, die bis auf 0,1 Gramm sichere Angaben macht, was also bei 10 Wägungen erst einen Fehler von 1 Gramm ausmacht, den man der Gröfse gegenüber, um die es sich handelt, vernachlässigen kann. Wir haben nun noch die Fehler in Rechnung zu ziehen, welche man bei Bestimmung der gasförmigen Ausgaben des Körpers mit dem Respirationsapparate machen kann. Die Kohlensäure kommt bekanntlich sehr genau und ist der Fehler nach dem Ergebnifs der Controlversuche mit Kerzen nicht höher als 10 Grammen in 24 Stunden anzunehmen. Das Wasser erhält man nach Ausweis der Controlversuche bei einer Ventilation von 300000 Litern in 24 Stunden bis auf etwa 30 Grammen sicher. Die Ausscheidungen von Wasserstoff und Grubengas sind beim Gesunden höchst unbedeutend, ihr Gewicht beträgt in der Regel nicht 10 Grammen, und man begeht somit, selbst wenn man sie vernachlässigt, nur einen solchen Gewichtsfehler. Nebst dem Körpergewichte mufs auch als grofser hygroscopischer Körper das im Apparate befindliche Bett vor und nach dem Versuche gewogen werden. Da dieſs auf derselben Wage geschieht, auf welcher der Mensch gewogen wird, so kann man hierfür wieder einen Fehler von 10 Grammen rechnen. Nimmt man nun an, dafs die verschiedenen

möglichen Fehler sich nicht theilweise compensiren, sondern dafs sie alle auf ein und dieselbe Seite fallen, so hat man:

für Wägung des Menschen	. . . .	10 Grm.
„ „ Bettes	. . . .	10 „
Bestimmung der Kohlensäure	. . .	10 „
„ des Wassers	. . . .	30 „
„ des Wasserstoffs und des Kohlenwasserstoffs	. .	10 „
zusammen		70 Grm.

Da es sich nun bei diesen Versuchen um 700 Gramm und darüber Sauerstoff handelt, so hat man keinen gröfseren Fehler als 10 Procent der ganzen Gröfse zu befürchten, ja man darf mit aller Bestimmtheit annehmen, dafs der Fehler durchschnittlich ein viel kleinerer sein wird, da die Unsicherheit herüber und hinüber fallen und sich gegenseitig theilweise compensiren wird; die bisherigen Versuche von Voit und mir weisen diese Annahme auch als richtig aus.

Der Maximalfehler bei meinem Apparate ist mithin nicht wesentlich gröfser, als bei den Untersuchungen von Sczelkow und Ludwig über den Gasaustausch in verschiedenen Organen *), die sich auf die Bunsen'schen Methoden stützen und welche nach Ludwig **) einen Maximalfehler von $8\frac{1}{2}$ Procent im Sauerstoff veranlassen konnten.

Voit und ich untersuchten zunächst, wie viel ein kräftiger Arbeiter von 28 Jahren mit 60 Kilogr. Körpergewicht gegenüber einem Kranken, der an Diabetes mellitus leidet und mit dem wir uns schon seit einem Jahre beschäftigten, bei einer gewissen Kost Kohlensäure ausscheidet und Sauerstoff aufnimmt, und zugleich wollten wir den Unterschied im Gasaustausch zwischen Tag und Nacht, während Ruhe

*) Sitzungsbericht der mathemat.-naturwissenschaftlichen Classe der k. k. Academie in Wien, 1862, Bd. XLV, Abtheil. II, S. 171.

**) Ebendas. S. 209.

und Arbeit kennen lernen. Der Respirationsapparat gestattet in seiner gegenwärtigen Einrichtung mit vier Untersuchungspumpen leicht die Scheidung einer 24 stündigen Untersuchung in zwei Zeithälften. Wir begannen den Versuch am 31. Juli 1866 Morgens 6 Uhr und beendigten ihn am 1. August Morgens 6 Uhr. Anfangs arbeiteten vier Untersuchungspumpen, und es kamen dadurch zwei Proben der in den Apparat einströmenden und zwei Proben der daraus abströmenden Luft zur Untersuchung. Abends 6 Uhr wurden zwei Pumpen ausgeschaltet, der Mann gewogen u. s. w. und die beiden anderen Pumpen arbeiteten die Nacht durch bis zu Ende des Versuches fort. Das Resultat der Untersuchung von Morgens bis Abends 6 Uhr (der Zeit des Tages), vom Gesammtresultat der 24 Stunden abgezogen, mufste die Ausgabe und Einnahme während der übrigen 12 Stunden (der Zeit der Nacht) erkennen lassen. Eine erschöpfende Beschreibung der Versuche werden wir in der Zeitschrift für Biologie veröffentlichen, die Aufmerksamkeit der verehrlichen Classe erlaube ich mir nur mit einigen Resultaten in Anspruch zu nehmen, die mir von ganz besonderem Interesse scheinen.

Der Tag vom 31. Juli bis 1. August sollte für unsern Versuchsmann ein Tag der Ruhe sein. Der Mann genofs den Tag über mittlere Kost, die ihren Elementen nach genau bestimmt war, zu Zeiten, wie er auch sonst gewohnt war. Er beschäftigte sich den Tag über nur so viel, um sich der Langweile zu erwehren; theils las er Zeitungen und Erzählungen, theils beschäftigte er sich, da er Mechaniker und Uhrmacher ist, mit einer kleinen Uhr, die er mit in den Apparat genommen hatte, um sie zu zerlegen, vom Staube zu reinigen und wieder zusammenzusetzen. Abends 8 Uhr begab er sich zur Ruhe, und schlief vortrefflich bis Morgens 5 Uhr, wo er geweckt wurde. Sein Befinden während des Versuches war ein in jeder Beziehung normales. In der

folgenden Tabelle bezeichne ich die Zeit von 6 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends mit *Tag* und die darauffolgende Zeit bis 6 Uhr Morgens mit *Nacht*. Die Zahlen für Kohlensäure, Wasser, Harnstoff und Sauerstoff sind Gramme. Die Zahl in der letzten Rubrik ist eine Verhältnifszahl, welche ausdrückt, wie viel Sauerstoff in der ausgeschiedenen Kohlensäure gegenüber 100 aus der Luft aufgenommenem Sauerstoff enthalten sind.

31. Juli 1866. *Ruhetag.*

Tageszeit	Ausgeschiedenes:			Aufgenommener Sauerstoff	Verhältnifszahl
	Kohlensäure	Wasser	Harnstoff		
Tag	532,9	344,4	21,7	234,6	175
Nacht	378,6	483,6	15,5	474,3	58
Zusammen	911,5	828,0	37,2	708,9	94

Am 3. August Morgens 6 Uhr trat derselbe Mann wieder in den Apparat ein, um 24 Stunden darin zu verweilen. Diefsmal sollte es kein Ruhetag, sondern ein Arbeitstag für ihn sein. Er hatte ein Rad mit einer Kurbel zu treiben. Das Rad wurde mit so viel Gewicht belastet, bis der Widerstand in der Axe nach dem Gefühle des Arbeiters so grofs war, wie er gewöhnlich bei Drehbänken in mechanischen Werkstätten ist, die durch ein von der Hand getriebenes Schwungrad bewegt werden. Hierfür war ein Gewicht von 25 Kilo nöthig, welches an einer Rolle in einer um das Rad gelegten Kette schwebend hing. Der Mann machte mit Unterbrechungen für Ruhe und Mahlzeiten, wie sie bei Arbeitern gewöhnlich sind, am Tage 7323 Umdrehungen, und beendigte die Arbeit Abends $5^1/_2$ Uhr. Er fühlte sich zu dieser Zeit ermüdet, wie nach einer anstrengenden Ar-

heit oder einem längeren Marsche. Die Kost war den Tag über genau dieselbe, wie am 31. Juli, eben so die Zeit, zu welcher er sie verzehrte. Er genofs nur etwa 600 Grammen mehr Wasser, welches man ihn an beiden Tagen nach Belieben trinken liefs. Nach dem Abendessen begab er sich bald zur Ruhe, schlief bald ein, und erwachte erst Morgens nach 5 Uhr, wo er sich ganz wohl und wieder neu gestärkt fühlte.

3. August 1866. *Arbeitstag.*

Tageszeit	Ausgeschiedenes:			Aufgenommener Sauerstoff	Verhältnifszahl
	Kohlensäure	Wasser	Harnstoff		
Tag	884,6	1094,8	20,1	294,8	218
Nacht	399,6	947,3	16,9	659,7	44
Zusammen	1284,2	2042,1	37,0	954,5	98

Vergleicht man nun in diesen beiden Versuchen Tag und Nacht, Ruhe und Arbeit unter einander, so treten uns die merkwürdigsten Verhältnisse entgegen. Beim Ruheversuch findet man trotz der Ruhe am Tage einen grofsen Unterschied zwischen Tag und Nacht in der Kohlensäureausscheidung und in der Sauerstoffaufnahme. Bei Tag viel mehr Kohlensäure, hingegen viel weniger Sauerstoff als bei Nacht. Von der in 24 Stunden überhaupt ausgeschiedenen Kohlensäuremenge treffen auf den Tag 58 pC. und 42 pC. auf die Nacht, während von der aufgenommenen Sauerstoffmenge nur 33 pC. auf den Tag und 67 pC. auf die Nacht treffen.

Die Ausscheidung des Harnstoffs ist, wie man bereits weifs, bei Tag und Nacht nicht gleichmäfsig; es wird bei Tag immer mehr, als bei Nacht ausgeschieden. Am Ruhe-

tag sehen wir die Ausscheidung des Harnstoffs in den beiden Tageshälften genau proportional der Kohlensäureausscheidung gehen; von beiden werden am Tage 58, und bei Nacht 42 pC. ausgeschieden.

Was am Meisten überrascht, ist der Antagonismus in der Kohlensäureabgabe und Sauerstoffaufnahme zwischen den beiden Tageshälften selbst bei möglichster Vermeidung aller Muskelanstrengungen, am 31. Juli, am Ruhetag. Man sieht also, dafs das blofse Wachen, das blofse Aufnehmen von sinnlichen Eindrücken schon auf den Stoffwechsel wirkt, dafs sich die Kohlensäurebildung dadurch vermehrt, wie bei Muskelarbeit, und es wird uns verständlich, warum manche Kranke bitten, man soll die Fenster verhängen und kein Geräusch machen und sie nicht anreden. Jede Wahrnehmung ist mit einer Ausgabe verbunden.

Diesen Antagonismus zwischen Tag und Nacht sehen wir noch sich steigern, wenn wir den Arbeitstag mit in Vergleich ziehen. An diesem Tage, am 3. August, steht die Kohlensäureabgabe und Sauerstoffaufnahme genau im umgekehrten Verhältnisse bei Tag und Nacht. Von der in 24 Stunden abgegebenen Kohlensäure kommen 69 pC. am Tage und 31 pC. in der Nacht, während vom Sauerstoff am Tage 31 pC. und in der Nacht 69 pC. aufgenommen werden, also genau umgekehrt.

Am Tage, während des Wachens erzeugen wir somit jedenfalls einen grofsen Theil der Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs, welchen wir in einer vorausgegangenen Zeit der Ruhe und des Schlafes aufgenommen haben. Unser Wille findet für seine willkürlichen Bewegungen das Material schon vorbereitet, er braucht gleichsam die geladene Flinte oder die gespannte Feder nur loszudrücken.

Um was wir an einem Tage mehr Sauerstoff verbrauchen, als an einem andern, um das nehmen wir in der darauf-

folgenden Nacht wieder Ersatz auf, und so lange wir diefs thun und vermögen, sind wir jeden Morgen neu zur Arbeit gerüstet. Diefs spricht sich sehr deutlich in Zahlen aus, wenn man die beiden Versuchstage im Ganzen mit einander vergleicht. Am Ruhetage wurden 911 Grm. Kohlensäure ausgeschieden und 708 Grm. Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, am Arbeitstage 1284 Kohlensäure und 954 Sauerstoff. Es wurden somit im Ganzen am Arbeitstage 373 Grm. Kohlensäure mehr, als am Ruhetage ausgeschieden und 246 Grm. Sauerstoff mehr aufgenommen. Da beim Menschen seiner gemischten Kost entsprechend nahezu eben so viel Sauerstoff für den Gesammtstoffwechsel nothwendig ist, als in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthalten ist, so kann man sich fragen, ob die am Arbeitstage mehr ausgeschiedene Kohlensäure wenigstens annähernd so viel Sauerstoff enthält, als am Arbeitstage auch mehr Sauerstoff aufgenommen worden ist, und die Antwort stimmt befriedigend mit der Voraussetzung überein, denn 373 Grm. Kohlensäure enthalten 271 Grm. Sauerstoff und 246 weist der Versuch nach. Die Differenz von 25 Grm. kann nach dem Eingangs gesagten Versuchsfehler sein.

Höchst auffallend ist, dafs am 3. August, während der Arbeit, bei grofser körperlicher (Muskel-) Anstrengung, keine erheblich gröfsere Sauerstoffaufnahme, als am 31. Juli während der Ruhe stattfand. Am 31. Juli, wo unser Mann keine gröfsere Muskelanstrengung hatte, als vielleicht manchen Schlafende, der sich im Bette wälzt und mit den Armen um sich schlägt, auch hat, wo er gröfstentheils auf dem Stuhle oder auf dem Bette safs und sich nur mit Lectüre und dem Zerlegen einer kleinen Uhr befafste, nahm er von Morgens bis Abends 6 Uhr 234 Grm. Sauerstoff auf, und am 3. August, wo er bis zu starker körperlicher Ermüdung arbeitete und viel mehr Kohlensäure ausschied, nahm er in

der gleichen Zeit nur 295 Grm. Sauerstoff, also nur um 43 Grm. mehr, als in der Ruhe auf. Daraus ersehen wir deutlich, dafs es nicht das Bedürfnifs nach Sauerstoff sein kann, welches uns bei körperlicher Anstrengung zu häufigerem und tieferem Athemholen zwingt, sondern das Bedürfnifs, die mehr erzeugte Kohlensäure los zu werden und die Hitze des Blutes zu mäfsigen.

Die Vertheilung der Mengen auf Tag und Nacht, bei Ruhe und Arbeit zeigt für die Kohlensäureabgabe *relativ* eine viel gröfsere Schwankung als für die Sauerstoffaufnahme, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

	von 100 Kohlensäure werden ausgeschieden		von 100 Sauerstoff werden aufgenommen	
	bei Tag	bei Nacht	bei Tag	bei Nacht
bei Ruhe	58	42	33	67
„ Arbeit	69	31	31	69

Die Sauerstoff*aufnahme* des Körpers im Wachen und Schlafen, an Ruhetagen und Arbeitstagen geht relativ regelmäfsiger vor sich, als die Sauerstoff*abgabe* oder die Bildung der Kohlensäure.

Merkwürdig ist auch noch der Parallelismus der *Kohlensäureabgabe während der Nacht mit der Sauerstoffaufnahme während des Tages.* Gleichwie am Tage kein grofser Unterschied in der Sauerstoffaufnahme ist, es mag der Mensch körperlich arbeiten oder ruhen, so ist auch in der Nacht kein erheblicher Unterschied in der Kohlensäure-Ausscheidung, der Mensch mag den Tag über sich körperlich angestrengt haben, oder nicht. Beim Arbeitsversuche hat unser Mann nur 60 Grm. Sauerstoff mehr aufgenommen und in der darauffolgenden Nacht nur 21 Grm. Kohlensäure mehr aus-

geschieden, als zu der entsprechenden Zeit des Ruheversuches. Es ist gewifs nicht zufällig, dafs der Sauerstoff, welcher in der Kohlensäure der Nacht sowohl beim Ruhe- als beim Arbeitsversuch ausgeschieden wird, sehr annähernd so viel beträgt, als der in der vorausgehenden Tageszeit aus der Luft aufgenommene Sauerstoff. In 379 Nacht-Kohlensäure des Ruheversuches sind 275 Sauerstoff enthalten, während den Tag über 234 aufgenommen wurden, und in 400 Nacht-Kohlensäure des Arbeitsversuches sind 291 Sauerstoff enthalten, während den Tag über 295 aufgenommen wurden.

Noch ein Unterschied zwischen Ruhetag und Arbeitstag nimmt unsere Aufmerksamkeit wegen seines hohen Betrages in Anspruch, nämlich die Wasserabgabe durch Haut und Lunge. Die beiden Versuche folgten in der Zeit so schnell aufeinander (31. Juli und 3. August), dafs man weder an einen grofsen Wechsel im Körperzustande des Individuums, noch in den atmosphärischen Verhältnissen denken kann, sondern den Unterschied lediglich als Folge der Muskelanstrengung betrachten mufs. Die atmosphärischen Verhältnisse an den beiden Versuchstagen waren eher einem andern Verhältnifs günstig, als sich ergeben hat. Die Wasserausscheidung betrug am Ruhetag 828 Grm., und am Arbeitstag 2042, also das $2\,^1/_2$ fache. An beiden Tagen vertheilt sich die Wasserabgabe ziemlich gleichheitlich auf die beiden Tageshälften. Beim Ruheversuch wurden am Tage durch Haut und Lungen 344, in der Nacht 483 Grm. Wasser abgegeben, hingegen beim Arbeitsversuche am Tage 1095, in der sich anschliefsenden Nacht 947. Die Wasserabgabe durch Haut und Lungen steigt und fällt somit nicht in der Weise, wie die Kohlensäure oder der Sauerstoff, sondern befolgt ihren eigenen Rhythmus. Auf dieses ganz neue Gebiet will ich nicht weiter eingehen, ich will einstweilen nur auf den merkwürdigen Umstand aufmerksam machen, dafs der Mensch

nicht nur während einer anstrengenden Arbeit momentan in Schweifs geräth, sondern dafs er auch noch in der darauffolgenden Nacht mehr transpirirt, als nach einem ruhig verlebten Tage, wahrscheinlich um sich vollends abzukühlen.

Die Versuche von Regnault und Reiset über die Respiration der Grasfresser, sowie die Versuche von Voit und mir über die Fleischfresser haben gezeigt, dafs binnen 24 Stunden sehr regelmäfsige und constante Verhältnisse zwischen der Menge des aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffes und der aus dem Blute ausgeschiedenen Kohlensäure je nach der Zusammensetzung der Nahrung sich ergeben. Wir haben auf diese Art eine sehr wohl zusammenstimmende Gleichung für die Einnahmen und Ausgaben eines 30 Kilo schweren Hundes bei reiner Fleischnahrung aufgestellt*). Es gelang uns, im Einzelnen nachzuweisen und zu zeigen, wie der Hund, nachdem er mit seiner Kost im Gleichgewicht war, mit ihr täglich alle seine Körperausgaben in Harn und Koth sowie in Respiration und Perspiration bestritt, wie viel er dazu Sauerstoff aus der Luft nöthig hatte und wirklich aufnahm. Ich sehe jetzt ein, dafs Regnault und wir blofs defshalb constante Resultate für die Respirationsproducte erhielten, weil wir einen so langen Zeitraum der Untersuchung unterworfen hatten. Hätten wir nur eine, oder sechs, oder selbst zwölf Stunden untersucht, und nicht summarisch die innerhalb 24 Stunden, innerhalb Tag und Nacht wechselnden Zustände in unsere Beobachtung eingeschlossen gehabt, so hätten wir nicht die mindeste Uebereinstimmung zwischen Einnahmen und Ausgaben des Körpers erwarten dürfen, was auch andere Forscher bereits erfahren haben, die nur sehr kurze Zeiträume und nicht 24 Stunden beobachtet haben.

*) Sitzungsber. d. Münchener Academie Jahrg. 1863, Bd. I, S. 547.

Sczelkow hat unter Ludwig's Leitung höchst geistreiche Versuche über den Gasaustausch in verschiedenen Organen an Kaninchen angestellt und die in gleichen Zeiten aufgenommenen Mengen Sauerstoff und ausgeschiedenen Mengen Kohlensäure während 10 bis 20 Minuten lang beobachtet*). Ludwig wufste aus den Versuchen von Regnault und Reiset mit aller Bestimmtheit, dafs bei Kaninchen in 24 Stunden entsprechend der Zusammensetzung ihrer Nahrung durchschnittlich so viel Volume Kohlensäure ausgeschieden, als Sauerstoff aufgenommen werden, dafs mithin dem Gewichte nach der in der Kohlensäure ausgeschiedene Sauerstoff genau so viel betragen mufs, wie der durch die Lungen aufgenommene Sauerstoff. Sczelkow, dessen Versuche 10 bis 20 Minuten währten, hat äufserst selten dieses Verhältnifs von 100 zu 100 gefunden, sondern meistens gröfser oder kleiner, und zwar in solchem Grade, dafs die Verhältnifszahl von 100 bis 40 abwärts und 131 aufwärts schwankt. Ganz ähnliche Resultate hat eine neuere Arbeit in dieser Richtung von Kowalewsky unter Ludwig's Leitung **) ergeben.

Voit und ich hatten beim Hunde gefunden, wo wir die Untersuchung 24 Stunden lang fortsetzten, dafs die Zahl, welche das Verhältnifs zwischen dem aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff und dem in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthaltenen ausdrückt, bei reiner Fleischkost 100 zu 82 ist, während die Rechnung 81,4 verlangt. Tritt neben Fleisch (oder Eiweifs) auch Fett in die Verbrennung ein, so verringert sich die Verhältnifszahl für den Sauerstoff in der Kohlen-

*) Sitzungsberichte der mathemat.-naturwissenschaftl. Classe der k. k. Academ. zu Wien, Jahrg. 1862, Bd. XLV, Abth. II, S. 171.

**) Berichte der königl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, mathemat.-phys. Classe, Sitzung vom 30. Mai 1866.

säure; treten daneben Kohlenhydrate ein, so erhöht sie sich. Bei Fett allein würden wir die Zahl 73, bei Zucker oder Stärke allein 100 haben. Die Zahl kann sich, wie wir früher gezeigt haben *), beim Hunde bei reichlicher Beimischung von Stärke oder Zucker zum Fleische und unter gewissen Verdauungszuständen beträchtlich, selbst bis zu 140 erheben, in dem Mafse als die Kohlenhydrate zur Entwickelung von Wasserstoffgas und Grubengas Veranlassung geben. Bei der gemischten Kost des Menschen bewegt sich diese Verhältnifszahl gewöhnlich zwischen 88 und 98. In den beiden vorher mitgetheilten Versuchen ist sie einmal 94, das anderemal 98.

Nimmt man aber nicht 24 Stunden zusammen, sondern nur eine Tageshälfte, so findet man Verhältnifszahlen, die ohne Berücksichtigung der anderen Tageshälfte in Bezug auf die Zusammensetzung der Nahrung ohne allen Zusammenhang, ja gerade absurd erscheinen. Setzt man z. B. bei dem Versuch am 31. Juli, beim Ruhetag, dieses Verhältnifs an, so findet man, dafs auf 100 am Tag aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff 165 schon blofs in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthalten sind, hingegen in der Nacht nur 58. Im Arbeitsversuche am 3. August werden am Tag auf 100 aufgenommenen Sauerstoff sogar 218 Sauerstoff mit der Kohlensäure ausgeschieden, in der Nacht hingegen nur mehr 44.

Unsere Versuche weisen mit aller Bestimmtheit darauf hin, dafs der aufgenommene Sauerstoff eigentlich gar nie sofort zur Oxydation bis zu den letzten Producten der Ver-

*) Pettenkofer u. Voit: Ueber die Ausscheidung von Wasserstoffgas bei der Ernährung des Hundes mit Fleisch und Stärkemehl oder Zucker. Sitzungsberichte der Münchener Academie, Jahrgang 1862, Bd. II, S. 88.

brennung verwendet wird, sondern dafs die Oxydation Zwischenstadien durchläuft, die den Sauerstoff stundenlang im Körper beschäftigen, ehe er in der Form von Kohlensäure und Wasser wieder austritt. Darauf haben von jeher die Respirationsuntersuchungen über den Winterschlaf der Murmelthiere hingewiesen, die zwischen zwei Wägungen, wenn sie gerade nicht Harn und Koth lassen, häufig an Gewicht zunehmen, trotzdem dafs sie constant etwas Wasser und Kohlensäure an die umgebende Luft abgeben *). Wenn unser Versuchsmann in der Nacht nach der Arbeit gleich einem Murmelthier den Harn in der Blase behalten und weniger Wasser, etwa nur 200 Grm., abgedunstet hätte, so hätte er bis zum Morgen trotz einer Kohlensäureausscheidung von 400 Grm. immer noch um 60 Grm. an Gewicht zugenommen, da er 660 Grm. Sauerstoff aufgenommen hat. Man sieht, dafs der Schlaf des Menschen sich wesentlich nicht vom Winterschlaf des Murmelthieres unterscheidet.

Ludwig ist geneigt, trotz des Nichterscheinens der Kohlensäure doch eine mit der Sauerstoffaufnahme gleichmäfsig fortschreitende Bildung derselben für möglich zu halten, und deren nicht momentanes Erscheinen in der Respiration durch eine zeitweise Zurückhaltung im Blute und in den Organen zu erklären, etwa so, dafs während der 10 oder 20 Minuten, welche der Versuch dauert, so viel Kohlensäure gebildet, aber zurückgehalten würde, als in darauffolgenden 10 oder 20 Minuten wieder mehr ausgeschieden werden könnte. Unsere Versuche aber zeigen, dafs es sich

*) F. Sacc bei Regnault und Reiset, chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere. Diese Annalen LXXIII, 275.

**) Valentin, Beiträge zur Kenntnifs des Winterschlafes der Murmelthiere in Moleschott's Untersuchungen zur Naturlehre Bd. II, S. 302.

bei Nacht um eine solche Aufspeicherung von Sauerstoff handelt, dafs dessen Aequivalent Kohlensäure im Körper unmöglich so lange zurückgehalten werden könnte, jedenfalls ist diefs nicht beim gesunden Menschen der Fall, bei dem die Differenz in der Menge und in der Zeit zu grofs ist, so dafs wir schon den Hauptunterschied in einem Einflusse des Wachens und Schlafens auf die Kohlensäurebildung annehmen müssen.

Bei kranken oder verwundeten Organismen, bei Vivisectionen oder unter sonstigen abnormen Umständen ist es ohne Zweifel anders, da kann es selbst so sein, wie Ludwig angiebt; dafs es aber wie beim gesunden Menschen, so auch bei gesunden Thieren ist, wenn sie unter normalen Umständen leben und athmen, hat Professor Henneberg bereits in einer Reihe von Untersuchungen an grofsen Wiederkäuern klar bewiesen.

Die landwirthschaftliche Versuchsstation in Weende bei Göttingen hat bekanntlich einen Respirationsapparat nach dem Muster des hiesigen gebaut, nur mit einer viel gröfseren und anders eingerichteten Kammer, welche ausgewachsene Rinder aufzunehmen gestattet. Henneberg machte im Sommer des vorigen Jahres 1865, unterstützt von seinen beiden Assistenten Dr. Kühn und Dr. Hugo Schultze, bereits mehrere Reihen von Versuchen an zwei Ochsen, die 11 bis 12 Stunden im Respirationsapparate beobachtet wurden, und zwar ausschliefslich während der Tagstunden : von den 22 Versuchen wurde kein einziger bei Nacht angestellt. Henneberg ging von dem nach dem Stande unseres bisherigen Wissens ganz gerechtfertigten Grundsatze aus, dafs es bei dem gleichmäfsig verdauenden Rinde gewifs genügend sein müsse, eine Respirationsbeobachtung 12 Stunden andauern zu lassen, und um die Gröfse für den ganzen Tag mit 24 Stunden zu erhalten, das Resultat mit 2 zu multipli-

ciren. Bisher hatte man sich ja vielfach mit Zeiträumen von weniger als einer Stunde begnügt und vom Resultat viel kürzerer Zeiträume auf 24 Stunden geschlossen. Die Zahlen, welche Henneberg für die während 12 Stunden (Tag) ausgeschiedene Kohlensäuremenge und den aufgenommenen Sauerstoff fand, konnten weder mit den Zahlen von Regnault und Reiset für Grasfresser, noch mit den Zahlen von Voit und mir für Fleischfresser in irgend eine vernünftige Beziehung oder Zusammenhang gebracht werden; sie erschienen von unserem bisherigen Standpunkte aus betrachtet geradezu als räthselhafte Absurditäten, und es wurde die Fortsetzung der Versuche zur Lösung dieser Räthsel auf diesen Sommer verschoben, da im Winter wegen der Schwierigkeit der Heizung des grofsen Apparates für so grofse Thiere u. s. w. keine Versuche gemacht wurden. Dieser Sommer aber, der so manches Werk des Friedens in Deutschland mit seinen politischen Ereignissen empfindlich gestört hat, hat auch den Respirationsapparat in Weende nicht mehr in Thätigkeit kommen lassen, und so kam es, dafs die Entdeckung von der Sauerstoffaufnahme in der Nacht und deren Verwendung am darauffolgenden Tage dem Münchener Apparate vorbehalten war, obschon sein Weender Sprösling sehr nahe daran war, ihm zuvorzukommen. Als ich Henneberg das Ereignifs mittheilte, verstand er auch hinreichend seine räthselhaften Versuchsresultate und erklärte es in seiner Weise als einen Act historischer Gerechtigkeit, dafs die Entdeckung in München gemacht wurde.

Ich gebe hier aus den Weender Versuchen von 1865 mehrere Zahlen, die mir Henneberg inzwischen zu diesem Zwecke mitgetheilt. Bei einem Ochsen I mit 640 Kilo mittlerem Körpergewicht wurden drei, bei einem anderen Ochsen II mit 710 Kilo mittlerem Gewicht wurden fünf Fütterungsreihen untersucht. Bei jeder Reihe wurden mindestens zwei, öfter

auch drei, einmal selbst vier Respirationsversuche gemacht und das Mittel daraus genommen. Die Gewichte in der folgenden Tabelle sind als Gramme zu verstehen.

Fütterungsreihen	In 12 Tagstunden ausgeschiedene				Harnstoffäquivalente des verdauten Futters in 24 Stunden.	In 12 Stunden aus der Luft aufgenommener Sauerstoff.	Verhältnifszahl.	Anzahl der Versuche.
	Kohlensäure.	Wasser.	Grubengas.	Wasserstoff.				
Ochs I.								
1. Vom 18. Mai -18. Juni 1865	3728	4480	25	—	128	2037	131	2
2. Vom 23. Juni -3. Juli . .	2985	3665	28	—	139	1225	173	3
3. Vom 14.-19. August . .	3210	3480	23	28	128	1610	145	3
Ochs II.								
4. Vom 26. Mai -11. Juni .	4638	5310	25	—	342	1745	193	2
5. Vom 18.-27. Juni . . .	4158	4851	28	—	171	1855	163	4
6. Vom 3.-13. Juli . . .	4505	6955	25	—	128	2490	132	3
7. Vom 20. Juli -7. August .	4898	5580	15	—	364	1378	259	3
8. Vom 14.-30. August . .	5248	5428	25	20	310	1723	222	2

Aus diesen zahlreichen Versuchen geht klar hervor, dafs die am Tag ausgeschiedene Kohlensäure viel mehr Sauerstoff enthält, als dem aufgenommenen Sauerstoff entspricht. Bei diesen Versuchen fällt auch die Möglichkeit hinweg, die oft so bedeutende Ueberschreitung der mittleren Verhältnifszahl von 100, welche bei Grasfressern die Regel ist, etwa auf Kosten der Bildung einer ganz abnormen Menge Wasser-

stoff oder Grubengas zu erklären, denn beide Gase sind ja stets bestimmt worden und haben sich in so geringer Menge bemerkbar gemacht, dafs damit nichts erklärt werden könnte. Da der Maximalfehler des Weender Apparates, der bei diesem wegen seiner Dimensionen und der grofsen Ventilation für einen Ochsen gröfser als beim hiesigen ist, durch Controlversuche ermittelt ist, aber auch nicht entfernt die beobachteten Schwankungen der Verhältnifszahl erklärt, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dafs der am Tag in Form von Kohlensäure erscheinende Sauerstoff gröfstentheils in der vorausgehenden Nachtruhe aufgenommen war. Henneberg wird die Versuche nun wieder aufnehmen und auch die zweite Hälfte des Tages, während das Thier bei Nacht ruht, untersuchen, sobald die einstweilen preufsisch gewordene Versuchsanstalt wieder Mittel dafür haben wird.

Die Weender Zahlen sind aber jetzt schon vom gröfsten Werthe, denn sie gestatten bereits eine Vergleichung mit den Tagzahlen beim Menschen und stimmen mit diesen in allen wesentlichen Beziehungen überein, ja sie lassen bereits deutlich eine Gesetzmäfsigkeit bei verschiedenem Eiweifsgehalt des Futters erkennen, welche ein helles Streiflicht auf noch ferner liegende Pfade der Forschung wirft.

Von den in der vorletzten Rubrik enthaltenen Verhältnifszahlen überschreiten nur zwei die auch beim Menschen gefundenen Tagzahlen. Am Ruhetag zeigt der Mensch die Verhältnifszahl 165, am Arbeitstag 218; beim Ochsen I ist das Maximum 173, beim Ochsen II steigt es einmal bis 259.

Wenn man die sämmtlichen Verhältnifszahlen der verschiedenen Fütterungsreihen mit den Zahlen vergleicht, welche in der Rubrik für den in 24 Stunden durch die Nieren ausgeschiedenen Stickstoff, der der Einheit wegen auf Harnstoff berechnet angegeben ist und als ein zuverlässiges Mafs für die in 24 Stunden assimilirten stickstoffhaltigen eiweifsartigen

Bestandtheile des Futters angesehen werden darf, so leuchtet sofort eine innige Beziehung zwischen beiden Rubriken hervor. Ganz ausnahmslos zeigt sich nämlich bei jedem Thier und bei jedem Versuche, dafs die Verhältnifszahl mit der Harnstoffzahl steigt und fällt. In Worten ausgedrückt heifst das so viel, als mit der Vermehrung des Eiweifses in der Nahrung steigt die Fähigkeit des Körpers, während der Zeit der Ruhe und des Schlafes Sauerstoff aufzuspeichern, um ihn am Tage nach Bedürfnifs zu verwenden.

Es bringt mich diefs auf eine Entdeckung zu sprechen, welche Voit*) vor 6 Jahren wider Erwarten und zum Staunen Aller gemacht hat, nämlich dafs bei der gröfsten Anstrengung der Muskeln nicht mehr und nicht weniger Eiweifs zersetzt wird, als bei vollkommener Ruhe; sein Hund mochte 24 Stunden ruhig im Käfig gelegen haben, oder an einem andern Tage zeitweise 1700 Umgänge in einem drei Meter durchmessenden Tretrade hervorgebracht haben. Der Hund leistete die gleiche Arbeit, einmal nachdem er vier Tage lang gehungert, wobei er täglich 12 Grm. Harnstoff ausschied, ein andermal nachdem er täglich mit 1500 Grm. Fleisch gefüttert worden war, wobei er sowohl in der Ruhe als bei Bewegung täglich über 100 Grm. Harnstoff lieferte.

Das Gleiche ist nun am Menschen bewiesen. Unser Versuchsmann schied am 31. Juli, wo er ruhte, 37 Grm. Harnstoff **) aus, eben so am 3. August, wo er bei gleicher Kost angestrengt bis zur Ermüdung arbeitete. An beiden Tagen schied er genau so viel Stickstoff durch Nieren und Darm aus, als in der aufgenommenen Nahrung enthalten

*) Untersuchungen über den Einfluss des Kochsalzes, des Kaffees und der Muskelbewegung auf den Stoffwechsel von Voit. München 1860. Cotta's literar.-artist. Anstalt.

**) Ich verstehe unter Harnstoff das Aequivalent des durch Nieren und Darm ausgeschiedenen Stickstoffs.

war. An diesen beiden Tagen zeigt die Ausscheidung von Stickstoff (Harnstoff) zwischen Tag und Nacht keine Aenderungen durch die Erhöhung der Muskelarbeit, ja an dem Tage der Arbeit wird in der ersten Hälfte sogar etwas weniger Harnstoff als am Ruhetage beobachtet, was übrigens von der vielleicht nicht ganz gelungenen Entleerung der Harnblase zu Ende dieser Tageshälfte herrühren kann. Die Entdeckung Voit's, dafs die erhöhte Muskelarbeit keine erhöhte Eiweifszersetzung hervorruft, ist nun auch beim Menschen gegen jede Einrede sicher gestellt.

Trotzdem hängt die Eiweifsmenge der Nahrung auf das innigste mit den willkürlichen Kraftäufserungen zusammen und scheint mir hier namentlich das von Voit *) sogenannte Vorraths-Eiweifs des Körpers in Betracht zu kommen, wie aus den Versuchen von Henneberg deutlich hervorgeht. Henneberg findet, dafs der Ochs II, mit dem die gröfste Anzahl von Versuchen angestellt wurde, bei der geringsten Menge Eiweifs im verdauten Futter (Fütterungsreihe 6 mit Harnstoffäquivalent 128) während des Tages die absolut gröfste Menge Sauerstoff (2490 Grm.) aus der Luft aufnimmt, und dafs er bei der gröfsten Menge Eiweifs im Futter (Fütterungsreihe 7 mit Harnstoffäquivalent 364) die absolut geringste Menge (1378 Grm.) Sauerstoff am Tage braucht. Ich kann daraus nur den Schlufs ziehen, dafs der gröfsere Eiweifsgehalt des Futters eine bedeutendere Aufspeicherung von Sauerstoff im Körper zur Zeit der Ruhe und des Schlafes gestattet. Hätte das Thier bedeutende Muskelanstrengung machen, mechanische Arbeit verrichten müssen, so wären die Unterschiede bei diesen beiden Fütterungs-

*) Ueber die Verschiedenheiten der Eiweifszersetzung beim Hungern. Von Carl Voit. Zeitschrift für Biologie Bd. II, 6, 318 bis 326.

reihen noch gröfser geworden. Sämmtliche Versuche Henneberg's sprechen dafür, dafs je eiweifsärmer das Futter ist, desto weniger Sauerstoffvorrath in der Nacht angesammelt werden kann; desto mehr also Sauerstoff am Tage aufgenommen werden mufs, wenn auch im Ganzen in 24 Stunden weniger zu verbrennen ist.

Um die Vorstellung von der Nothwendigkeit eines Sauerstoffvorrathes im Körper für mechanische Kraftäufserungen noch weiter zu prüfen, theile ich zum Schlusse noch das Resultat der Respirationsversuche mit zwei Kranken mit. Es giebt zwei in der Regel jahrelang dauernde unheilbare Krankheiten, welche den damit behafteten Menschen stets bei gutem Appetite, ja selbst hungrig erscheinen lassen; die Kranken haben aber trotz der reichlichsten und nahrhaftesten Kost nicht das geringste Gefühl von Kraft in ihren Muskeln und der Schlaf erquickt sie nicht; sie klagen fortwährend über vollständige Abgeschlagenheit und Kraftlosigkeit am ganzen Körper. Das sind Diabetes mellitus und Leukaemia lienalis. Prof. Dr. Rothmund junior machte uns auf einen Fall von Diabetes mellitus aufmerksam, der wegen grauen Staar's in seine Augenheilanstalt gekommen war. Der 21jährige Mann producirte, wenn man ihn essen liefs so viel er wollte (es betrug annähernd das Dreifache von dem, was ein Gesunder mit gutem Appetit bewältigen kann), in 24 Stunden über 100 Grm. Harnstoff und 700 Grm. Zucker; dabei blieb er stets so kraftlos, dafs er kaum einen Stuhl heben konnte. Wenn er ein paar hundert Schritte weit ging, war er todtmüde. Wir hatten diesen interessanten Fall ein Jahr lang in Beobachtung, stellten sieben 24stündige Respirationsversuche mit ihm an, über die wir in einer eigenen Abhandlung später berichten werden, und trennten zuletzt auch eine 24stündige Beobachtung zwischen Tag und Nacht. Das Resultat ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

Tageszeit	Ausgeschieden:				Aufgenommener Sauerstoff	Verhältnifszahl
	Kohlensäure	Wasser	Harnstoff	Zucker		
Tag	359,3	308,6	26,9	246,4	278,0	94
Nacht	300,0	302,7	20,2	148,1	294,2	74
Zusammen	659,3	611,3	49,8	394,5	572,2	84

Der Kranke genofs zu den üblichen Zeiten Essen und Trinken. Gewöhnlich schlief er auch, und namentlich nach Tisch am Tage; bei diesem Versuche wurde er aber am Tage wach erhalten. Er beschäftigte sich mit etwas Lesen und Strumpfstricken. Abends schlief er nach 8 Uhr ein und stand Morgens kurz vor Beendigung des Versuches auf.

Auch einen andern, für Voit und mich sehr interessanten Kranken untersuchten wir. Professor Dr. Heinrich Ranke fand in seiner Praxis einen Fall von einer sehr hochgradigen Leukaemia lienalis. Der Mann, ist über 40 Jahre alt, und hatte zur Zeit, als wir ihn im Respirationsapparate beobachteten, $^1/_3$ weifse und nur mehr $^2/_3$ rothe Körperchen in seinem Blute. Er ist stets bei gutem Appetit, ifst so viel wie ein gesunder kräftiger Arbeiter, ist aber trotzdem höchst abgemagert und ganz kraftlos. Er schläft des Nachts 6 bis 7 Stunden, fühlt aber vor dem Einschlafen regelmäfsig Beklemmung und auch schon vorher einen Zustand von Auftreiben im Leibe (wahrscheinlich von einer periodisch gröfseren Anschwellung der Milz in Folge der Verdauung). Während des Schlafes hat er stets starke Schweifse und fühlt sich beim Erwachen kraftloser als beim Einschlafen; er erholt sich immer erst einige Zeit nach dem Aufstehen. Am 27. August wurden im Respirationsapparat seine Tag- und Nacht-Ausgaben und Einnahmen beobachtet.

Tageszeit	Ausgeschieden:			Aufgenommener Sauerstoff	Verhältnifszahl
	Kohlensäure	Wasser	Harnstoff		
Tag	480,9	322,1	15,2	346,2	101
Nacht	499,0	759,2	21,7	329,2	110
Zusammen	979,9	1081,3	36,9	675,4	105

Die Nahrung an diesem Tage war so gegriffen, dafs die der Zersetzung in 24 Stunden anheimfallende Eiweifsmenge genau so viel betrug, wie bei unserm gesunden Versuchsmann — 37 Grm. Harnstoff. Der Kranke hat in der Nacht etwa 6 Stunden geschlafen.

Was aus diesen beiden Versuchen mit Bestimmtheit hervorgeht, ist, dafs diese Kranken nicht entfernt einen solchen Unterschied in der Kohlensäureausgabe und Sauerstoffaufnahme zwischen Tag und Nacht hervorzubringen im Stande sind, wie der Gesunde. Dieser Unterschied wird durch das Schwanken der Differenzzahl zwischen Tag und Nacht ausgedrückt. Der Diabetiker reiht sich im Rhythmus noch näher an den Gesunden, als der Leukämiker. Beim Gesunden (Ruheversuch) beträgt die Differenzzahl in 24 Stunden 94, am Tage hingegen 165, in der Nacht 58, sie schwankt also am Tage um 71 vom 24stündigen Durchschnitt aufwärts, und bei Nacht um 36 abwärts, es zeigt sich also im Ganzen eine Schwankung von 107. Beim Arbeitsversuche mit dem Gesunden ist die Differenzzahl für 24 Stunden 98, sie schwankt am Tage sogar um 120 aufwärts und um 54 bei Nacht abwärts, so dafs sich eine Schwankung im Ganzen von 174 ergiebt. Der Diabetiker geht von 84 auf 94 bei Tag hinauf, bei Nacht auf 74 herunter, macht also im Ganzen nur eine Schwankung von 20. Der Leukämiker geht am Tag von 105 auf 101 herunter, in der Nacht auf 110

hinauf, macht also gar nur eine Schwankung von 9 und auch diese noch in verkehrten Sinne. Bei diesem armen Kranken verkehrt sich auch die Harnstoffabscheidung zeitlich in das gerade Gegentheil vom Gesunden: der Gesunde scheidet in 24 Stunden die gleiche Menge Harnstoff wie der Leukämiker aus, 37 Grm., aber in runden Zahlen bei Tag 21, bei Nacht 16, während der Leukämiker bei Tag 16 und bei Nacht 21 ausscheidet. Man sieht, dafs ein Organismus mit so viel weifsem Blute wesentlich anders arbeitet, als einer mit rothem.

Hätten wir unsere Untersuchung nicht in diese zwei natürlichen Hälften, in Tag und Nacht getrennt, so hätte man dahin verleitet werden können, im Stoffwechsel im Allgemeinen zwischen einem Gesunden und einem Leukämiker gar keinen erheblichen Unterschied anzunehmen, denn der Gesunde scheidet am Ruhetage ganz ähnliche Kohlensäuremengen aus und nimmt ganz ähnliche Sauerstoffmengen auf, wie der Leukämiker. Ich will, um dieſs zu zeigen, ein paar Versuche mit dem Leukämiker, wo zwischen Tag und Nacht nicht unterschieden ist, neben den 24stündigen Versuch mit dem Gesunden stellen.

	Gesunder	Leukämiker		
		a.	b.	
Kohlensäure . .	911	980	970	Dauer des Versuches 24 Stunden.
Wasser . . .	828	1081	1284	
Harnstoff . . .	37	37	34	
Sauerstoff . . .	709	675	790	

Einen merklichen Unterschied gewahrt man eigentlich nur in der Wasserabgabe, man könnte also sagen, der Leukämiker verhält sich nahezu wie ein Gesunder, er dunstet blofs mehr Wasser ab, er transspirirt mehr, was aber der

Gesunde, wie wir gesehen haben, zeitweise auch thut, denn am Tage der Arbeit hat der Gesunde in 24 Stunden sogar 2000 Grm. Wasser abgedunstet. Wie grofs aber ist der Unterschied, wenn man Tag und Nacht trennt! Da zeigt der Gesunde schon in der Ruhe eine Schwankung der Verhältnifszahl von 107, während der Leukämiker nur 9 zusammenbringt.

Sehr gespannt bin ich darauf, einmal Fieberkranke zu beobachten. Warum die Kranken durchschnittlich gegen Abend sich schlechter befinden, wird theilweise jedenfalls durch den Respirationsapparat beantwortet werden. Ich bin überhaupt begierig, welche Wandlungen unsere Vorstellungen über die Zwecke und den Mechanismus der Respiration durch genaue Stoffwechselversuche noch erfahren werden. Früher stellte ich mir mit vielen Anderen vor, dafs an dem Tage, wo vom Körper mehr mechanische Arbeit geleistet wird, auch proportional mehr Eiweifs zur Zersetzung kommen müsse; jedermann wufste ja, dafs ein Pferd, welches mit Haber, mit eiweifsreichem Futter ernährt wird, eine Zeit lang ganz anderer Kraftanstrengungen fähig ist, als wenn man es mit Heu und Stroh, mit einem eiweifsarmen Futter, wenn auch reichlich, ernährt.

Seit der Entdeckung Voit's von der unveränderten Gröfse der Eiweifszersetzung bei Ruhe und Arbeit stelle ich mir den aus der täglichen Nahrung entspringenden und durch unsere Organe gehenden sich zersetzenden Eiweifsstrom wie eine Wasserkraft oder einen Mühlbach vor, der gleichmäfsig dahingeht, unbekümmert darum, wie viel die in ihm liegende Kraft ausgenutzt wird oder nicht. Der Wille läfst sich mit dem Müller vergleichen und die Muskeln mit den mechanischen Einrichtungen der Mühle. Der Müller kann, ohne dafs der Bach gröfser oder kleiner zu werden braucht, mit ganzem, halbem, mit viertel und achtel Wasser arbeiten,

es kommt darauf an, wie viel, und auf wie viel Gängen er mahlen will, ob auch seine Sägemühle gehen soll u. s. w. Aber das sieht jedermann ein, dafs ein kleiner Bach dem Unternehmungsgeiste des Müllers früher Grenzen setzen wird, als ein gröfserer Wasserreichthum, und in so ferne ist es auch begreiflich, dafs der Haber einem Pferde mehr Kraft giebt, als das Heu, und dafs ein wohlgenährter Mensch mehr Arbeit leisten kann, aber nicht leisten mufs, als ein ausgehungerter, dessen Mühlgerinne nur zur Hälfte oder zum dritten Theile Wasser haben.

Auch unsere gegenwärtige Entdeckung scheint mir noch so ziemlich in diese bildliche Vorstellung zu passen, man hätte blofs dem Mühlbache noch einen Sammelteich oder eine Stauvorrichtung hinzuzufügen.

Aber man kann sich auch ein anderes Bild entwerfen. Wir sehen, dafs der Sauerstoffstrom, der aus der Atmosphäre durch unsern Körper geht, dem der Zersetzung anheimfallenden Eiweifsstrome aus der Nahrung proportional entgegengeht. Voit und ich haben diefs am Hunde in einer grofsen Zahl von Respirationsversuchen, die wir noch nicht veröffentlicht haben, bereits nachgewiesen und können es namentlich auch für den Menschen im gesunden Zustande festhalten. Der Eiweifsstrom ist gleichsam die Hauptstrafse, auf welcher der Sauerstoff in den Körper gelangt; er ist das Communicationsmittel für den Verkehr mit der Atmosphäre und vermittelt so den Import und Export; die lebhaft kreisenden Blutkörperchen sind Fahrzeuge und der Sauerstoff ihre Fracht, die an den verschiedensten und entlegensten Punkten des Körpers, in allen Organen abgesetzt wird, um theils zu gleichmäfsig fortlaufenden Arbeiten verwendet, theils zeit- und stellenweise angesammelt zu werden, und dann Arbeiten vollbringen zu helfen, die mit momentanen Zwecken zusammenhängen. Die Kohlensäure ist gleich-

sam die Rückfracht, welche diese nur unter dem Mikroscope sichtbaren Liliputanerfahrzeuge laden, deren natürlich auf einem grofsen Strome mehr Platz haben, als auf einem kleinen. Trotz ihrer winzigen Gröfse vermögen sie in 24 Stunden in uns unter Umständen $4\frac{1}{2}$ Pfund Sauerstoff und Kohlensäure hin und herzuschleppen, und so ohne alles Aufsehen und Geräusch oft mehr als 700 Liter Sauerstoff aus der Luft in sich zu verdichten und nahezu das gleiche Volum Kohlensäure wieder aus sich zu vergasen, während der gewöhnliche Beobachter kaum etwas von diesem regen, luftigen Verkehr ahnt. Bisher haben wir uns Import und Export in jedem Zeittheilchen ziemlich gleich vorgestellt, nun wissen wir aber, dafs sich das wohl während eines gröfseren Zeitraumes ausgleicht, dafs aber die kleinen Fahrzeuge am Tag viel mehr Kohlensäure ausführen, als sie Sauerstoff einführen; hingegen in der Nacht, wo sie mit dem Exportgeschäfte weniger zu thun haben, holen sie es reichlich nach, und versorgen die entferntesten Gegenden unseres Körpers, und alle seine Organe mit Vorrath für den kommenden Tag und seine Mühen.

Die Versuche mit dem Respirationsapparate haben daher nicht blofs eine Bedeutung für die Fragen des Stoffwechsels, des Wachsthums und der Mästung, sondern noch für viele andere Fragen der Physiologie und Biologie, und namentlich auch für die einstige Krone der angewandten Naturwissenschaften, für die praktische Medicin.

Ich kann diese Mittheilung an die Academie der Wissenschaften nicht schliefsen, ohne Gefühlen der Pietät und Dankbarkeit Ausdruck zu geben, indem ich daran erinnere, dafs unser höchstseliger weiland König Max II. es war, welcher mit fürstlicher Munificenz aus seiner Privatkasse die Summe von 8000 Gulden schenkte, um den Respirationsapparat hier ins Leben zu rufen. Die Entdeckungen, die bereits damit

gemacht worden sind, und deren eine viel grösere Zahl gewifs noch zu erwarten ist, dürften für Jedermann beweisend sein, dafs der königliche Geber der Wissenschaft nicht nur ein grofses, sondern auch ein nützliches Geschenk gemacht hat.

Ueber Chlorsubstitutionsproducte fetter Säuren;

von Dr. *Wilhelm Schlebusch.*

Die Untersuchungen von Carius über die Addition von unterchloriger Säure an s. g. ungesättigte Verbindungen liefsen es nicht ohne Interesse erscheinen, die Einwirkung dieses schätzbaren Reagens auch auf solche Körper zu prüfen, bei denen, unter Annahme des möglichst einfachen Zusammenhangs der Kohlenstoffatome, alle Verwandtschaftseinheiten derselben als gebunden zu betrachten sind. Bei den zunächst zu diesem Zwecke gewählten Körpern der Fettsäurereihe hätte die Reaction beispielsweise vor sich gehen können nach der Formel:

$$C_2H_4O_2 + ClHO = CO_2 + H_2O + CH_3Cl.$$

Es ergab sich bald, dafs eine derartige Einwirkung nicht stattfand; sondern bei ganz glatter Reaction Substitution der fetten Säure eintrat. Ferner zeigte sich, dafs das nächstliegende Untersuchungsmaterial, die Essigsäure, zu diesem Zwecke wenig geeignet war; indem bei sehr langer Dauer der Reaction nur geringe Mengen gechlorten Productes entstehen. Es wurde daher die leicht in grösserer Menge zu erhaltende Valeriansäure gewählt.

Monochlorvaleriansäure, $C_5H_9ClO_2$. — Zur Darstellung derselben wurden äquivalente Mengen (1 Molecul auf 1 Molecul) von valeriansaurem Natrium und unterchloriger Säure in wässeriger Lösung vor Licht und Wärme geschützt zusammengebracht. Die unterchlorige Säure war auf bekannte Weise durch Schütteln einer entsprechenden Menge von in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd in einem Chlorstrome erhalten. Wegen der unvermeidlichen Verluste kann man gefahrlos einen kleinen Bruchtheil Quecksilberoxyd im Ueberschusse anwenden. Die unterchlorige Säure ist nach wenig Tagen vollständig verschwunden. Die Reaction läfst sich ausdrücken durch die Formel:

$$C_5H_{10}O_2 + ClHO = C_5H_9ClO_2 + H_2O.$$

Man filtrirt dann vom Quecksilberoxychloride ab, fällt den Rest von Quecksilberchlorid mit Schwefelwasserstoff und zieht das Filtrat mehrmals mit Aether aus, was man durch Sättigen der Flüssigkeit mit Chlornatrium begünstigen kann. Die ätherische Lösung hinterläfst nach dem Verdunsten ein hellgelbes Oel von eigenthümlich scharfem, zum Husten reizenden Geruch. Dasselbe besteht aus Monochlorvaleriansäure, etwas Wasser und wechselnden Antheilen unveränderter Valeriansäure. Sollte etwas Chlornatrium mitgegangen sein, so genügt nochmaliges Ausziehen der möglichst abgedunsteten Masse mit trockenem Aether, um sie davon zu befreien. Die Trennung der beiden Säuren erscheint wegen der grofsen Aehnlichkeit derselben nicht ganz einfach. Sie gelingt nicht durch fractionirte Destillation, indem die gechlorte Säure sich dabei grofsentheils unter Auftreten von Salzsäuredämpfen und Bräunung zersetzt. Möglicherweise gelingt sie durch geeignetes Verfahren mit dem Aether des Säuregemenges, den man leicht als farbloses, eigenthümlich angenehm riechendes Oel erhält, wenn man in die alkoholische Lösung der Säuren Salzsäuregas einleitet. Da haupt-

sächlich nur die Umlegungen der gechlorten Säure von Interesse sind und durch die Gegenwart des Restes von Valeriansäure diejenigen nicht wesentlich beeinträchtigt wurden, die ich zur Feststellung der Reaction anzustellen beabsichtigte, so verwendete ich unmittelbar das vorliegende Material.

Ich mufs an dieser Stelle bemerken, dafs die kürzlich erschienene Abhandlung von John Clark und Rud. Fittig: „Ueber einige neue Abkömmlinge der Valeriansäure" *) bereits eine Beschreibung der auch von mir erhaltenen Substanzen enthält, und ich dadurch genöthigt wurde, von der weiteren Verfolgung dieser Versuche abzustehen und mich auf das Nöthige zu beschränken.

Valerolactinsaure Salze. — Zur Darstellung derselben wurde das oben erhaltene Säuregemenge mit wenig Wasser und einem Ueberschusse von festem Aetzbaryt versetzt und mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, dann Wasser hinzugefügt und mit Schwefelsäure der Baryt entfernt. Das Filtrat wurde zur Verjagung der Salzsäure und Valeriansäure abgedampft und hinterliefs einen durch Zersetzungsproducte bräunlich gefärbten Syrup, der durch Thierkohle filtrirt wurde.

Valerolactinsaures Baryum, $C_5H_9BaO_3$. — Dasselbe wurde dargestellt aus der Säure durch Versetzen mit Barytwasser, Entfernung des Ueberschusses durch Kohlensäure und Filtriren nach dem Verdampfen auf ein kleines Volum. Ich konnte es nur als amorphe hellgelblich gefärbte Masse erhalten, die in Wasser leicht löslich war.

0,3155 Grm. des über 100° getrockneten Salzes gaben 0,169 CBa_2O_3 oder 0,1176 Ba.

---

* Diese Annalen CXXXIX, 199.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	32,34	—
H_9	9	4,85	—
Ba	68,5	36,93	37,26
O_3	48	25,88	—
	185,5	100,00.	

Aus diesem Salze wurden durch Fällung mit schwefelsaurem Zink und Kupfer die Salze dieser Metalle dargestellt. Das erstere krystallisirt bei freiwilligem Verdampfen der Lösung; die Krystalle stellen unter dem Mikroscope unregelmäfsige, oft zerfressene vierseitige Blättchen dar.

Valerolactinsaures Kupfer, $2\,C_5H_9CuO_3 + H_2O$. — Bei dem Eindampfen der Lösung schieden sich wasserhaltige grüne Kryställchen ab, die unter dem Mikroscope als vierseitige Platten erscheinen.

0,1495 Grm. gaben 0,0876 Cu_2O oder 0,03 Cu.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	38,05	—
H_{18}	18	5,71	—
Cu_2	63,4	20,10	20,08
O_6	96	30,43	—
H_2O	18	5,71	—
	315,4	100,00.	

Valerolactinsaures Silber, $C_5H_9AgO_3$. — Es wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit der Säure längere Zeit in gelinder Wärme digerirt, wobei, wie bei längerem Stehen am Licht, geringe Zersetzung eintritt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und erscheint unter dem Mikroscop in undeutlichen Krystallen.

I. 0,2225 Grm. gaben 0,1065 Ag.

II. 0,1729 Grm. gaben 0,1678 CO_2 und 0,0619 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60	26,67	—	26,47
H_9	9	4,00	—	3,98
Ag	108	48,00	47,86	—
O_3	48	21,33	—	—
	225	100,00.		

Butalanin, $C_5H_{11}O_2N$. — Zu dessen Darstellung wurde das Gemenge von Chlorvaleriansäure und Valeriansäure in möglichst trockenem Zustande in absolutem Alkohol gelöst und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Die Flüssigkeit wurde in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden bis gegen 120° erhitzt, der Röhreninhalt dann in einer Schale von Ammoniak und Alkohol durch Verdampfen befreit, mit Barythydrat erhitzt, um allen Salmiak zu zersetzen, mit Schwefelsäure der Baryt gefällt und das Filtrat verdampft.

Es scheiden sich stickstoffhaltige Krystallmassen in der syrupdicken bräunlichen Lauge ab, welche sich durch Alkohol von derselben beinahe völlig befreien liefsen. Zur weiteren Reinigung wurden dieselben in Alkohol aufgenommen und mit trockenem Aether gefällt. Die angestellte Elementaranalyse zeigte noch zu wenig Kohlenstoff, von der Anwesenheit chlorwasserstoffsaurer Verbindung herrührend (2,1 pC. Chlor). Die Masse wurde daher mit frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit in Berührung gebracht, abfiltrirt und durch Schwefelwasserstoff die geringe Menge gebildeter Silberverbindung zersetzt. Die Substanz stellte dann in Alkohol und Aether unlösliche Kryställchen dar, die unter dem Mikroscop als lange, oft strahlig verwachsene, sehr flach zugehende, oben abgestumpfte Säulen erscheinen.

I. 0,1800 Grm. gaben 0,3358 CO_2 und 0,1536 H_2O.

II. 0,1968 Grm. gaben 0,3666 CO_2 und 0,1705 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60	51,28	50,89	50,93
H_{11}	11	9,40	9,70	9,65
O_2	32	11,97	—	—
N	14	27,35	—	—
	117	100,00.		

Das Butalanin geht mit Säuren und Basen Verbindungen ein. Die salzsaure Verbindung bildet durchsichtige vierseitige Tafeln, die unter dem Mikroscope meist an einer Ecke starke Abstumpfung zeigten. Bei der Verbrennug des Butalanins sublimirt eine weifse Substanz vor der Flamme her. In einem Glasröhrchen erhitzt sublimiren leichte, dichte Krystallmassen, welche unter dem Mikroscop als sehr feine Nadeln erscheinen; aus Wasser krystallirten wieder die oben erwähnten Formen. Zugleich traten eigenthümlich ammoniakalisch nach Häringslake riechende Dämpfe auf, welche mit Salzsäure dicke Nebel bildeten (von $C_4H_{11}N$,HCl). Zu einem Versuche mit salpetriger Säure war das Material nicht ausreichend.

Aufser auf Valeriansäure liefs ich unterchlorige Säure noch auf Palmitinsäure in Form von Natronsalz einwirken. Die Reaction verläuft hier eben so rasch, wie im früheren Falle und wie es scheint eben so einfach. Ich erhielt daraus ein gelbes Oel, von dem eine vorläufige Analyse 60,27 pC. Kohlenstoff, 9,78 pC. Wasserstoff und 19,96 pC. Chlor ergab. Es scheint demnach ein zweifach-gechlortes Product vorzuliegen, welches vielleicht nach der Formel entsteht :

$$C_{16}H_{32}O_2 + 2\,ClHO = C_{16}H_{30}Cl_2O_2 + 2\,H_2O.$$

Diefs würde, zusammengehalten mit dem oben erwähnten Verhalten der Essigsäure und Valeriansäure, zu der Annahme

führen, dafs in der homologen Reihe mit zunehmendem Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt auch die Leichtigkeit der Substitution zunehme. Aus dieser gechlorten Substanz erhielt ich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung ein aus Alkohol in plattenWarzen sich abscheidendes Zersetzungsproduct, von dem eine vorläufige Analyse ergab: 74,00 pC. Kohlenstoff, 12,4 pC. Wasserstoff.

Aufserdem erhielt ich noch Monochlorvaleriansäure auf einem anderen Wege, indem ich unterchlorigsaures Natrium, dargestellt durch Einleiten von Chlor in kohlensaures Natrium, einige Wochen mit valeriansaurem Natrium zusammen stehen liefs, bis keine unterchlorige Säure mehr nachweisbar war, und die mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit mit Aether auszog. Möglicherweise lassen sich durch Aenderung der Mengenverhältnisse von unterchloriger Säure und Salz der fetten Säure höhere Substitutionsproducte erzeugen.

Es wäre interessant, wenn die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf fette Alkohole eine der vorliegenden entsprechende wäre. Ich habe bereits Versuche zur Aufklärung der in diesem Falle stattfindenden Reaction begonnen.

Schliefslich spreche ich Herrn Professor Carius, in dessen Laboratorium diese Versuche angestellt sind, meinen Dank aus für seinen mir vielfach ertheilten erfahrenen Rath.

Marburg, 10. September 1866.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck.

I. Ueber die Carminsäure;

von *H. Hlasiwetz* und *A. Grabowski.*

Die bisher über die Carminsäure geführten Untersuchungen haben bezüglich der Formel derselben keine übereinstimmenden Resultate geliefert.

So fand Schaller *) zuletzt nach der Analyse einer Natronverbindung $C_9H_{10}O_6$ und Schützenberger **) früher $C_9H_8O_5$, während Warren de la Rue ***), dem man die erste ausführlichere Untersuchung verdankt, $C_{17}H_{14}O_8$ aufgestellt hatte.

Von Zersetzungsproducten, die über die Natur und die Formel der Carminsäure Aufschlufs geben könnten, ist mit Ausnahme der mit der Trinitroanissäure isomeren Nitrococcussäure †) nichts bekannt, und diese selbst scheint ihre Entstehung einer tief gehenden Veränderung zu verdanken; wenigstens läfst sie sich nicht ohne Weiteres mit der Formel und den übrigen Verhältnissen der Carminsäure in Zusammenhang bringen.

Bei einer Wiederaufnahme der Untersuchung schien es nöthig, zuerst zu ermitteln, ob die durch Fällung eines Cochenilleabsuds mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzung dieses Bleiniederschlags mit verdünnter Schwefelsäure er-

*) Zeitschr. f. Chem., 1865, S. 140; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1864, S. 410.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1858, S. 462.

***) Diese Annalen LXIV, 20.

†) Daselbst LXIV, 23.

haltene Carminsäure *) eine im gewöhnlichen Sinne einfache Säure sei, was man nach ihren Eigenschaften wohl bezweifeln konnte.

Es war nun nicht schwer nachzuweisen, dafs man aus ihr durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine beträchtliche Menge eines *Zuckers* gewinnen kann, und dafs der, von diesem abgetrennte Farbstoff in seiner Zusammensetzung den bisherigen Angaben nicht entspricht.

In Folgendem ist das von uns befolgte Verfahren beschrieben, diese Trennung zu bewerkstelligen.

Der durch Bleizucker aus einem filtrirten Cochenilleabsud erhaltene violette Niederschlag wurde mit grofsen Wassermengen sorgfältig ausgewaschen **) und hierauf noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure völlig zersetzt.

In die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte dunkelrothe Flüssigkeit wurde, um eine kleine Menge Blei zu entfernen, Schwefelwasserstoff geleitet und dann wieder filtrirt.

Dieser Flüssigkeit wurde nun noch etwas Schwefelsäure zugesetzt (auf die von einem Pfund Cochenille erhaltene Farbstoffmenge 10 CC. rectificirte englische), und in einem Kolben, der zur Verdichtung des verdampfenden Wassers mit einem umgekehrt gestellten Kühler verbunden war, einige Stunden lang gekocht.

Dabei veränderte sich die Flüssigkeit scheinbar gar nicht. Sie wurde hierauf in eine Schale gebracht und die freie Schwefelsäure mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt abgesättigt.

Man hat an der Farbenveränderung der Flüssigkeit mehr

---

*) So stellte zuletzt Schaller den Farbstoff dar; de la Rue zerzetzte das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff.

**) Die vom Bleiniederschlag ablaufende Flüssigkeit enthält bekanntlich etwas Tyrosin.

noch als an dem Aufhören des Brausens ein Zeichen, wann die Schwefelsäure gebunden erscheint. Ist sie das, so wird die Flüssigkeit violett und neue Mengen kohlensauren Baryts fangen nun an, auch den Farbstoff auszufällen und sich violett zu färben.

Wenn dieser Punkt eintritt, filtrirt man möglichst rasch, und fällt das Filtrat sofort wieder mit Bleizuckerlösung aus.

Nunmehr hat man den Farbstoff im Bleiniederschlag (*a*) und den Zucker in der, meistens schwach röthlich gefärbten ablaufenden Flüssigkeit.

Diese letztere wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei sie sich durch das herausfallende Schwefelblei völlig entfärbt.

Man filtrirt sie wieder und dampft sie in gelinder Wärme ein. Besser ist es, das Eindampfen unter der Luftpumpe vorzunehmen, weil sie, wenn sie concentrirter geworden ist, sich in der Wärme ziemlich stark färbt und einen caramelartigen Geruch bekommt.

Bei gehöriger Vorsicht erhält man einen honiggelben syrupösen Rückstand, der eine Verbindung des Zuckers mit Baryt enthält, welche auf Zusatz von Alkohol in dicken weifsen Flocken herausfällt.

Abfiltrirt, ausgewaschen, gepreſst und noch feucht vom Papier genommen, trocknet sie in gelinder Wärme zu einer gummiartigen Masse ein, die zu einem weifsen Pulver zerreiblich ist.

Nach dem Trocknen bei 100° gab die Analyse folgende Zahlen:

0,3728 Grm. Substanz gaben 0,4211 Kohlensäure und 0,1342 Wasser.

0,3851 Grm. Substanz gaben 0,1956 schwefelsauren Baryt.

	$C_6H_9BaO_5$ *)	
C	31,4	30,8
H	3,9	4,0
Ba	29,9	29,9.

Um den reinen Zucker zu erhalten wurde diese Barytverbindung in Wasser gelöst, dann der Baryt mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, die überschüssige Schwefelsäure mit Bleiessig und das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff weggeschafft.

Das letzte Filtrat von licht weingelber Farbe wurde unter der Luftpumpe eingedampft, nachdem eine vom Schwefelwasserstoff herrührende Trübung von Schwefel auch noch beseitigt war.

Zuletzt blieb ein amorpher, weicher, hygroscopischer honiggelber Rest von schwachem Caramelgeruch und bitterlichem Geschmack, der bis auf Spuren von Asche mit allen Erscheinungen, die der Zucker zeigt, verbrannte. Er reducirt sehr leicht die Trommer'sche Kupferlösung, giebt noch in kleinster Menge die Pettenkofer'sche Probe, zeigt aber weder eine Gährungserscheinung, noch eine Wirkung auf das polarisirte Licht.

In Alkohol ist er nur spurenweise löslich.

Bei anhaltendem Trocknen im Wasserbade wird er immer dunkler, unter Gewichtsabnahme und Verbreitung eines Caramelgeruchs.

Bei 50° getrocknet entsprach seine Zusammensetzung der Formel $C_6H_{10}O_5$, bei 100° fanden wir Zahlen, die sich der Formel $C_6H_8O_4$ nähern.

I. 0,2763 Grm. bei 50° getrockneter Substanz gaben 0,4508 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

II. 0,287 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5331 Kohlensäure und 0,1554 Wasser.

---

*) Ba = 68,5.

	$C_6H_{10}O_5$	I.		$C_6H_8O_4$	II.
C	44,4	44,5	C	50,5	50,7
H	6,2	6,4	H	5,6	6,1.

Zur Darstellung des Farbstoffes, den wir *Carminroth* nennen wollen, aus dem vom Zucker getrennten, sorgfältig ausgewaschenen Bleiniederschlag (*a*) erwies sich nach mehreren Versuchen eine Zersetzung desselben mit ganz verdünnter Salzsäure am Zweckmäfsigsten.

Mit Wasser angerührt wird er auf diesen Zusatz scharlachroth. Wenn beim Zutröpfeln der Säure die Farbe sich nicht weiter ändert, wird filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff wieder von etwas Blei befreit und die neuerdings filtrirte Flüssigkeit bei ganz gelinder Wärme verdunstet.

Der extractartige Rückstand wird noch einmal im kalten Wasser gelöst, eine kleine Menge harziger Flocken, die meistens zurückbleiben, getrennt, und nun die Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ganz ausgetrocknet.

Man erhält so eine dunkelpurpurrothe glänzende Masse mit grünem Reflex, die zu einem dunkelzinnoberrothen, sehr wenig hygroscopischen Pulver zerreiblich ist, sich in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe löst, in Aether aber unlöslich ist. Beim Verbrennen hinterbleibt eine Spur Asche, in welcher Kalk, Phosphorsäure und Eisen nachweisbar ist, und die bei der Analyse in Abzug gebracht wurde *). Die Analysen ergaben :

0,2376 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,450 Kohlensäure und 0,0938 Wasser.

0,253 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,4751 Kohlensäure und 0,1017 Wasser.

*) Auch de la Rue theilt mit, dafs es schwer ist, die Carminsäure ganz frei von phosphorhaltiger Asche zu erhalten. Diese Annalen LXIV, 12.

0,2877 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,5408 Kohlensäure und 0,1191 Wasser.

In 100 Theilen :

C	51,7	51,2	51,3
H	4,4	4,5	4,6.

Hiernach läfst sich berechnen : $C_{11}H_{12}O_7$, was C 51,6, H 4,7 entspricht.

Als Controle dieser Formel liefsen sich einige Verbindungen benutzen, die das Carminroth mit Basen eingeht.

Man erhält durch Versetzen einer Lösung desselben in absolutem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali einen violetten, flockigen, amorphen Niederschlag, in den aller Farbstoff quantitativ eingeht, denn die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist ganz entfärbt. (Man bemerkt übrigens, dafs die ersten Quantitäten der Kalilösung einen rothen Niederschlag erzeugen, der erst bei einem Kaliüberschufs violett wird. Wahrscheinlich bildet sich zuerst eine einbasische Verbindung.) Der Niederschlag wurde bei Luftabschlufs mit Alkohol gut ausgewaschen, dann zwischen Papier gepreſst, vom Filter genommen, und an der Luft, zuletzt im Wasserbade getrocknet. Er bildet dunkelviolette Stücke, die zu einem eben solchen Pulver zerreiblich sind und sich in Wasser mit intensivster Purpurfarbe lösen.

Aus dieser Kaliverbindung wurden die Verbindungen mit Baryt und Kalk dargestellt, indem man zu der wässerigen Lösung der ersteren Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium brachte.

In beiden Fällen entstehen dunkelviolette, sehr feinflockige, schwer auszuwaschende Niederschläge, die auf Porcellan ausgetrocknet zu dunkeln glänzenden Massen werden, und zerrieben violette Pulver geben.

Für die Analyse wurden alle drei Salze bei 130° getrocknet. Die erhaltenen Zahlen waren folgende :

a. *Kalisalz :*

0,3013 Grm. Substanz gaben 0,4357 Kohlensäure und 0,0732 Wasser.

0,3088 Grm. Substanz gaben 0,1601 schwefelsaures Kali.

0,295 Grm. Substanz gaben 0,1524 schwefelsaures Kali.

b. *Barytsalz :*

0,3154 Grm. Substanz gaben 0,3941 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

0,2542 Grm. Substanz gaben 0,1481 schwefelsauren Baryt.

c. *Kalksalz :*

0,2446 Grm. Substanz gaben 0,4013 Kohlensäure und 0,0727 Wasser.

0,2421 Grm. Substanz gaben 0,1095 schwefelsauren Kalk.

Hieraus folgen die Formeln :

$C_{11}H_{10}K_2O_7$	gef.		$C_{11}H_{10}BaO_7$ *)	gef.	$C_{11}H_{10}CaO_7$ **)	gef.
C 39,7	39,4	—	C 33,8	34,1	C 44,9	44,7
H 3,0	2,7	—	H 2,6	2,6	H 3,4	3,3
K 23,6	23,3	23,2	Ba 35,0	34,3	Ca 13,6	13,3.

Wenn man eine Lösung des Carminroths mit Zink und Schwefelsäure kocht, so erhält man in kurzer Zeit eine licht citronengelbe Flüssigkeit, und eben so läfst sich eine Lösung des Farbstoffs durch Erhitzen mit Natriumamalgam bei abgehaltener Luft fast ganz entfärben.

Die letztere Lösung färbt sich, so lange sie alkalisch ist, sehr schnell wieder an der Luft. Nach dem Absättigen mit Schwefelsäure ist sie nicht so leicht veränderlich.

Allein es ist nicht gelungen, den entfärbten Körper aus diesen Flüssigkeiten zu gewinnen, denn die Operationen, die man vornehmen mufs, das schwefelsaure Zinkoxyd oder das schwefelsaure Natron davon abzutrennen, verändern diese zersetzliche Substanz so sehr, dafs man statt ihrer nur gefärbte Producte erhält, amorphe dunkelrothe oder braune Extracte, die sich zur Analyse nicht eigneten.

Ueber die Einwirkung des Zinks und der Schwefelsäure auf eine Lösung des Carminroths, sowie der Carminsäure

*) Ba = 137.

**) Ca = 40.

(durch Zersetzen des ersten violetten Bleiniederschlags des Cochenilleabsuds mit Schwefelsäure erhalten) wurde inzwischen noch folgende Beobachtung gemacht.

Stellt man eine solche in einem Kolben mit granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure hin, so hat sich nach etwa 24 Stunden ihre Farbe in ein Dunkel-Orangegelb verwandelt.

Läfst man sie, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, mit einem Ueberschufs von Zink so lange stehen, bis sich die Säure vollständig abgesättigt hat, so bemerkt man, wie sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefäfses eine im durchscheinenden Licht grüne Masse ansetzt, die sich allmälig vermehrt und pulverig zu Boden fällt.

Filtrirt man nun diese Zeit vom Zink ab, so bildet sich in einem offenen Becherglase an der Luft nach und nach immer mehr davon. Während dem hat die Flüssigkeit eine dunkelrothgelbe Farbe angenommen. Die Bildung dieses Körpers, der eine Zinkverbindung ist, kann beschleunigt werden, wenn man die Flüssigkeit nach der Reduction mit Zink von der überschüssigen Schwefelsäure durch einen kleinen Ammoniakzusatz befreit. Die Reaction darf inzwischen nicht alkalisch werden. Die ursprünglich gelbe, einen lichten Schaum besitzende Flüssigkeit wird auf den Ammoniakzusatz gelbroth, bekommt einen dunklen Schaum und läfst eine kleine Menge eines rothbraunen Niederschlags fallen. Man filtrirt und setzt in offenen Gefäfsen der Luft aus.

Die gebildete Zinkverbindung wird abfiltrirt, zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht. Jede auch sehr verdünnte Säure zersetzt sie sofort mit karminrother Farbe. Mit Ammoniak zersetzt wird die Flüssigkeit violett und giebt mit den Chloriden der alkalischen Erden Niederschläge, die meist braunroth gefärbt und amorph sind.

Bei der Analyse der bei 120° getrockneten Zinkverbindung wurde erhalten : C 45,6; H 4,0; Zn 13,4 pC. *), was der Formel $C_{11}H_{11}ZnO_7$ **) ziemlich gut entspricht, welche verlangt C 46,0; H 3,8; Zn 13,9.

Demnach wäre die Verbindung das einbasische oder saure Zinksalz des Carminroths.

Die zweibasische oder neutrale Verbindung ist ein violetter Niederschlag, der aus dem Kalisalz durch Zersetzen einer Lösung desselben mit einer Lösung von Zinkvitriol entsteht.

Er enthielt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° 21,1 pC. Zink; die Formel $C_{11}H_{10}ZnO_7$ ***) verlangt 20,4.

Ist in dem Vorstehenden nachgewiesen, dafs die Substanz, welche aus dem violetten Bleiniederschlage eines Cochenilleauszugs abgeschieden werden kann, und die man bisher *Carminsäure* nannte, einer Zersetzung in Zucker und unser Carminroth fähig ist, so fragt es sich nun, welche Formel dieser Carminsäure zukommt.

Dafs keine von den bisher aufgestellten die richtige sein kann, ist schon darum anzunehmen, weil in denselben dieser Zersetzung nicht Rechnung getragen ist.

Betrachtet man die verschiedenen Resultate, zu denen de la Rue, Schützenberger und Schaller gelangt sind, in deren Richtigkeit einen Zweifel zu setzen kein Grund vorliegt, so möchte man vermuthen, dafs die Carminsäure nicht immer die gleiche Zusammensetzung hat.

Die drei von den genannten Chemikern aufgestellten Formeln verlangen :

---

*) Nach den Bestimmungen von Dr. Pfaundler.

**) Zn = 32,5.

***) Zn = 65.

	$C_9H_{10}O_6$ Schaller	$C_{14}H_{14}O_6$ de la Rue	$C_9H_8O_6$ Schützenberger
C	56,5	54,1	55,1
H	4,7	4,6	4,1.

Diese Differenzen sind zu beträchtlich, als dafs sie nur zufällig sein könnten und nicht vielmehr in der Verschiedenheit des untersuchten Materials ihren Grund zu haben schienen.

Versuchte man, aus den gefundenen Zahlen mit Berücksichtigung der Zersetzungsproducte eine Formel abzuleiten, und nähme man an, es werde, wie bei der Zersetzung der Glucoside durch Säuren, auch bei der Carminsäure Wasser aufgenommen, so ergäbe sich folgendes Schema :

$$\underset{\text{Carminsäure}}{C_{17}H_{18}O_{10}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Carminroth}}{C_{11}H_{12}O_7} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{10}O_5}.$$

Die Formel $C_{17}H_{18}O_{10}$ verlangt C 56,1; H 4,4, was den Zahlen Schützenberger's am Nächsten kommt *).

Wir haben Carminsäure in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat gefällt.

Es entstand ganz so wie bei der Darstellung der Kaliverbindung des Carminroths ein Niederschlag, der zuerst roth und bei einem Ueberschusse des Kali's dunkelviolett war. (Die abgelaufene Flüssigkeit war fast farblos.) Mit grofsen Alkoholmengen bei Luftabschlufs gewaschen, dann zwischen Papier abgepreſst, zuerst an der Luft, dann in der Wärme

---

*) Schaller's Formel unterscheidet sich von der Schützenberger's nur durch ein plus von H_2O. Wenn man ein wechselndes Verhältnifs zwischen Zucker und Carminroth annehmen dürfte, worüber allerdings nur der Versuch entscheiden könnte, etwa :

$$\underset{\text{Carminsäure}}{C_{28}H_{34}O_{19}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Carminroth}}{C_{11}H_{12}O_7} + 2\,\underset{\text{Zucker,}}{C_6H_{10}O_5} \qquad [?]$$

so hätte man in $C_{28}H_{34}O_{19}$ eine Formel, die ganz gut zu den Analysen de la Rue's stimmt. Sie verlangt C 54,2, H 4,5.

getrocknet, stellte er dunkelviolette Stücke dar, die zerrieben ein ziemlich hygroscopisches Pulver gaben.

Bei 100° noch pulverig, erweicht das Salz bei 120° und ist dann schwer auszutrocknen.

Wir erhielten von der bei 125 bis 130° getrockneten Substanz Zahlen, welche sich der Formel, die wir für die Carminsäure supponirten, gut anschliefsen, wenn man darin noch $^1/_2\,H_2O$ annimmt.

I. 0,2797 Grm. Substanz gaben 0,4283 Kohlensäure und 0,0932 Wasser.

II. 0,3343 Grm. Substanz gaben 0,5302 Kohlensäure und 0,1109 Wasser.

III. 0,390 Grm. Substanz gaben 0,1436 schwefelsaures Kali.

$C_{17}H_{16}K_2O_{10} + {}^1/_2H_2O$		I. u. III.	II.
C	43,8	43,2	43,2
H	3,6	3,8	3,7
K	16,8	16,6	—

Die purpurrothe wässerige Lösung dieser Kaliverbindung wird gefällt von den Haloïdverbindungen des Ca, Ba, Sr.

Der schwärzlich violette, gut ausgewaschene Barytniederschlag wurde analysirt. Er gab nach dem Trocknen bei 130°:

0,2045 Grm. Substanz gaben 0,4269 Kohlensäure und 0,0823 Wasser.

0,803 Grm. Substanz gaben 0,1394 schwefelsauren Baryt.

$C_{17}H_{16}BaO_{10}$		
C	39,4	39,1
H	3,1	3,0
Ba	26,5	25,7.

Die Formel des Natronsalzes von Schaller $C_9H_9NaO_6$ verlangt:

C	45,8
H	3,8
Na	9,7.

Ein Natronsalz nach der von uns gegebenen Formel würde verlangen:

C	45,5
H	3,7
Na	10,8.

Das Carminroth giebt ein merkwürdiges Zersetzungsproduct, wenn man es mit Aetzkali in der Hitze behandelt. Man läfst zu dem Ende in einer Silberschale 3 Theile Aetzkali mit wenig Wasser zergehen, trägt dann 1 Theil des Farbstoffs ein, und erhitzt so lange, bis eine herausgenommene Probe der Anfangs fast schwarzen, später braun werdenden Masse sich in Wasser nicht mehr mit purpurrother, sondern mit goldbrauner Farbe löst. — Dann wird schnell mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und die von einer gewissen Menge einer harzigen Ausscheidung durch Filtriren getrennte dunkelbraune Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des ätherischen Auszugs hinterbleibt im Kolben eine gelbliche krystallinische Substanz, welche mit Wasser, worin sie unlöslich ist, abgewaschen werden kann. Es kann übrigens zur Gewinnung gröfserer Mengen mit mehr Vortheil die rohe Carminsäure angewendet werden, denn die Darstellung des Carminroths ist mühsam und zeitraubend.

In der That haben wir mit diesem blofs eine Probe gemacht, die uns dieses Zersetzungsproduct lieferte, die gröfsere zur Untersuchung dienende Quantität aber aus der Carminsäure dargestellt. Nur vermehrt man in diesem Falle die Kalimenge auf 4 bis 5 Theile.

Neben diesem in Wasser unlöslichen Product findet sich dann in dem ätherischen Auszug stets *Oxalsäure* und *Bernsteinsäure.*

Man bringt den ganzen Rückstand aus dem Destillirkolben durch Ausspülen mit Wasser auf ein Filter, wascht die Krystalle ab und dampft die Waschwasser ein. Ein Theil der Oxalsäure krystallisirt dann heraus. Die Mutterlaugen behandelt man nach dem Verdünnen mit Bleizuckerlösung, und findet in dem Niederschlag den Rest der Oxalsäure, in der abgelaufenen Flüssigkeit nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff die Bernsteinsäure.

Für die Erkennung der Oxalsäure liefsen wir uns an ihren qualitativen Reactionen genügen. Die Bernsteinsäure wurde aufserdem noch analysirt.

0,2062 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3078 Kohlensäure und 0,0903 Wasser.

	$C_4H_6O_4$	gefunden
C	40,7	40,6
H	5,1	4,9.

Das Auftreten dieser beiden Säuren erklärt sich ganz leicht aus dem Zuckergehalt der Carminsäure.

Directe Versuche, die bei einer anderen Gelegenheit über die Oxydation des Zuckers (und Gummi's) mit schmelzendem Kali angestellt wurden, hatten schon die Entstehung von Bernsteinsäure dargethan *). Aufserdem gab sich die Anwesenheit von Essigsäure oder einer ihrer nächsten Homologen durch den Geruch beim Absättigen der Kalischmelze mit Schwefelsäure zu erkennen.

Das neue krystallisirte Zersetzungsproduct des Carminroths und der Carminsäure nennen wir *Coccinin*. Die Ausbeute davon ist stets sehr gering, und sie kann bis auf Spuren herabsinken, wenn man den Punkt verfehlt, bei welchen man die Erhitzung unterbrechen mufs, und den man nur durch

*) Hlasiwetz und Barth: „Ueber einige Harze." Sitzungsberichte der Wiener Academie Bd. LIII; diese Annalen CXXXVIII, 75.

Uebung und Vorversuche treffen lernt. Es ist ferner rathsam, nur kleine Mengen Carminsäure (etwa 5 bis 6 Grm.) auf einmal zu verarbeiten. Man wird aus den nachstehend beschriebenen Eigenschaften des Coccinins sehen, dafs es in alkalischer Lösung zu den für den Einfluſs des Sauerstoffs empfindlichsten Substanzen gehört, und kann demnach leicht ermessen, wie man nur immer einen Theil desselben erhalten kann, während es gewifs in viel gröfseren Mengen aus der Zersetzung hervorgeht. Häufig ist das Rohproduct noch mit einem braunen Extract durchtränkt, von dem man es zuerst durch feine Leinwand abpressen und dann mit ganz verdünntem Alkohol abwaschen mufs.

Erst nach dieser vorbereitenden Reinigung krystallisirt man es, und zwar am Besten aus verdünntem siedendem Alkohol um.

Die heifs filtrirte bräunliche Lösung scheidet während des Auskühlens schon den gröfsten Theil des neuen Körpers in hübschen flimmernden gelben Blättchen aus, die in Masse einen Stich ins Grünliche haben, unter dem Mikroscop aber strohgelb und durchsichtig erscheinen.

Versieht man das Mikroscop mit der Polarisationsvorrichtung, so zeigen sie die bekannten Farbenerscheinungen polarisirender Krystalle.

Es sind rechteckige, dem rhombischen System angehörige Täfelchen.

Das Coccinin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether.

Es löst sich mit gröfster Leichtigkeit in sehr verdünnten Alkalien und zwar mit gelber Farbe.

Diese Lösungen werden an der Luft zuerst grün, dann durch gemischte Farbentöne hindurch violett und zuletzt prächtig purpurroth.

In etwas ammoniakalisch gemachtem Wasser gelöst und in einem Reagensrohr mit Luft geschüttelt wird die Lösung bald sehr schön violett.

Eine mit verdünntem Alkohol bereitete Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst Coccinin in der Kälte mit gelber Farbe.

Erwärmt man diese Lösung, so wird sie indigblau. Diese Farbenveränderung, die Folge einer Oxydation, entsteht schon in der Kälte, wenn man zu der Lösung in Schwefelsäure einige Körnchen Braunstein bringt.

Eine alkoholische Lösung des Coccinins mit Natriumamalgam versetzt wird sogleich grün und es scheiden sich Flocken aus. An die Luft gebracht wird diese grüne Flüssigkeit indigblau, unter Abscheidung eines dunkelblauen amorphen Körpers.

Es mögen wenige Körper bekannt sein, die eine Reihe so schöner Farbenerscheinungen zeigen, wie das Coccinin. Seinem Verhalten nach möchte man es mit Körpern von der Natur des Chinons oder schwachen Säuren mit hohem Sauerstoffgehalt nach Art der Gallussäure und ähnlicher vergleichen.

Wir haben vier Analysen des Coccinins von drei Bereitungen ausgeführt, nachdem es bei 115 bis 120° getrocknet war, wobei es nur spurenweise an Gewicht abnahm, und es wurde erhalten :

0,2784	Grm.	Substanz	gaben	0,6613	Kohlensäure	und	0,1205	Wasser.
0,2775	„	„	„	0,6546	„	„	0,1076	„
0,2706	„	„	„	0,6396	„	„	0,1047	„
0,2048	„	„	„	0,4879	„	„	0,0866	„

C	64,8	64,3	64,5	65,0
H	4,8	4,3	4,8	4,7.

Die Differenzen dieser Zahlen, die wir in einer Ungleichheit der Präparate suchen zu müssen glauben, lassen die Aufstellung einer bestimmten Formel noch nicht zu, und es sei darum nur beiläufig bemerkt, dafs $C_{14}H_{12}O_5$ noch die meiste Wahrscheinlichkeit hätte. (Berechnet C 64,6, H 4,6.)

Die uns zu Gebote stehende geringe Menge des kostbaren Materials verbot eine eingehendere Untersuchung. Wir haben nur noch die Menge des Ammoniaks bestimmt, welche von einer gewogenen, in einer Kugelröhre befindlichen Quantität Coccinin beim Darüberleiten gebunden wird.

Die Substanz wird hierbei äufserlich wenig verändert, nur etwas matter und lichter. Das Product löst sich in Wasser leicht auf und die Flüssigkeit zeigt alle die Farbenerscheinungen einer Lösung von Coccinin in wässerigem Ammoniak.

0,2331 Grm. Substanz gaben 0,2466 Ammoniakverbindung.
0,4383 „ „ „ 0,4653 „ „

Die Formel $C_{14}H_{12}O_5 + NH_3$ verlangt 5,1 pC. Gefunden ist 5,5 und 5,8.

Eine zweite Verbindung, die allenfalls noch in Betracht kommen könnte, ein gelbliches Bleisalz, welches in alkoholischer Lösung durch Bleizucker entsteht, zeigte schon durch den raschen Farbenwechsel bis zum Violettrothen, wie zersetzlich sie ist und wie unverläfslich die Analysen davon sein würden.

Zum Schlufs sei nur noch einer Stelle in der Abhandlung Schaller's gedacht, die sich möglicherweise auf das Coccinin bezieht. Es heifst dort:

„Beim Concentriren der Lösung (der Carminsäure) schieden sich warzige Krystalle ab, die unter dem Mikroscop betrachtet sich mit einer gelben, durchsichtigen, in hexagonalen Tafeln krystallisirten Substanz verunreinigt zeigten. Diese gelben Krystalle waren in kaltem Wasser unlöslich,

und konnten deſshalb leicht von der Carminsäure getrennt werden; aber da sie sich nur in geringer Menge gebildet hätten und an der Luft sich rasch zersetzten und schwarz wurden, konnten sie nicht analysirt werden."

Innsbruck, October 1866.

II. Ueber ein Derivat der Rufigallussäure;

von *G. Malin.*

Nachdem man durch die werthvollen Arbeiten von Kolbe und Lautemann über die Constitution der Gallussäure aufgeklärt ist, konnte es ein neues Interesse haben, jenen Abkömmling dieser Substanz zu untersuchen, welcher zuerst von Robiquet unter dem Namen Rufigallussäure beschrieben worden ist. Bekanntlich ist derselbe das Product der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Gallussäure, welches durch Wasserentziehung nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_7H_6O_5} - H_2O = \underset{\text{Rufigallussäure}}{C_7H_4O_4}$$

entsteht.

Ich habe nach Robiquet's Vorschrift Rufigallussäure dargestellt und bei der Analyse derselben folgende Zahlen erhalten :

0,325 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,6544 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

0,3482 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0,038 Wasser.

	$C_7H_4O_4$	gefunden
C	55,3	54,9
H	2,6	2,7.
	berechnet	gefunden
$C_7H_4O_4$	—	—
H_2O	10,7	10,9.

Der hier näher zu beschreibende Zersetzungsversuch zielte dahin ab, der Rufigallussäure die Elemente der Kohlensäure zu entziehen, wodurch man zu $C_6H_4O_2$, Chinon, hätte gelangen können.

Zu diesem Zwecke wurde die Behandlung mit schmelzendem Kali gewählt, die, wenn auch nicht den erwarteten, doch einen diesem nahestehenden Erfolg hatte.

Nicht CO_2 trennt sich unter diesen Umständen von der Zusammensetzung der Säure, sondern CO, und es entsteht so das nächst sauerstoffhaltige Glied $C_6H_4O_3$. Der Versuch selbst mufs mit Vorsicht ausgeführt und nicht zu grofse Quantitäten Rufigallussäure auf einmal der Operation unterworfen werden. 5 bis 6 Grm. derselben sind passende Mengen.

Das Dreifache davon an Aetzkali wird in etwas Wasser heifs gelöst, die Säure eingetragen und die Anfangs dunkelblau werdende Masse unter stetem Umrühren nun rasch und so lange erhitzt, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintritt.

Dann nimmt man vom Feuer, bringt sofort Wasser hinzu und übersättigt das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure. Auf diesen Zusatz scheidet sich eine nicht unbeträchtliche Menge eines humusartigen Körpers aus, den man abfiltrirt.

Das bräunlich gefärbte Filtrat wird mit Aether 2 bis 3 mal ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand in einer Schale der Verdunstung überlassen. War die Operation gut gelungen, so bilden sich bald gelbliche, krümliche Krystallausscheidungen, die abgepreſst, zerrieben und mit kaltem Wasser auf einem Filter gewaschen werden. Zuletzt werden sie aus siedendem Wasser, worin sie mit bräunlicher Farbe löslich sind, mehrmals umkrystallisirt.

Die Ausbeute an diesem Körper ist nicht grofs, und sein Verhalten gegen Alkalien, die ihn bei Luftzutritt leicht zer-

setzen, erklärt es, dafs man ihn nach diesem Verfahren nicht ohne grofsen Verlust darstellen kann. Im günstigsten Falle wurden 5 bis 6 pC. der angewandten Rufigallussäure erhalten, während die humusartige Substanz bis zu 25 pC. betrug. Daneben entsteht immer eine gröfsere oder kleinere Menge einer braunen, in Aether löslichen syrupösen Mutterlauge, welche die Krystalle durchtränkt.

In ihr ist, scheint es, noch viel von diesen aufgelöst, wenigstens erhält man beim Verdünnen derselben auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd einen copiösen gelblichen Niederschlag, wie ihn die Lösung der reinen Krystalle auch giebt. Allein die durch Zersetzung dieser Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit färbt sich beim Abdampfen wieder dunkelbraun und giebt eine erst nach langer Zeit spärliche Krystalle ansetzende Mutterlauge.

Ein secundäres Product scheint die Essigsäure zu sein, die bei dem Schmelzen der Rufigallussäure mit Kali stets gebildet wird.

Der neue Körper, den man wegen der Beziehung, die seine Formel zu der des Chinons ausdrückt, Oxychinon nennen kann, ist im reinen Zustand von strohgelber Farbe, und besteht aus weichen, unter dem Mikroscop betrachtet aufserordentlich feinen Nädelchen.

Er ist wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, von schwach saurer Reaction, nicht sublimirbar, noch destillirbar.

Seine wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen Silbersolution und alkalische Kupferoxydlösung. Sie giebt, angemessen verdünnt, mit Eisenchlorid eine violette, später blaugrün werdende Farbenreaction.

Die Analysen gaben von Präparaten verschiedener Bereitung :

I. 0,2745 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0,0323 Wasser.

II. 0,2705 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0,032 Wasser.

III. 0,3197 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0,039 Wasser.

I. 0,2422 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,5102 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

II. 0,2385 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,504 Kohlensäure und 0,076 Wasser.

III. 0,2807 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,5905 Kohlensäure und 0,091 Wasser.

	$C_6H_4O_2$	I.	II.	III.
C	58,0	57,6	57,6	57,4
H	3,2	3,6	3,5	3,6.
	berechnet	I.	II.	III.
$C_6H_4O_2$	—	—	—	—
H_2O	12,5	11,8	11,8	12,2.

Das Oxychinon theilt mit dem Chinon die geringe Verbindungsfähigkeit. Inzwischen beobachtet man die Entstehung eines gelblichen Niederschlags mit essigsaurem Bleioxyd und die Aufnahme von Ammoniak, wenn man dieses Gas im trockenen Zustande darüber leitet.

Ob es sich dem Chlor und Brom gegenüber auch ähnlich dem Chinon verhält, bleibt noch zu ermitteln. Eine Ueberführung in Chinon durch nascirenden Wasserstoff ist nicht gelungen.

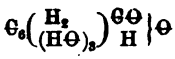
Für die Bildung des Oxychinons aus der Rufigallussäure hat man das Schema :

$$\underset{\text{Rufigallussäure}}{C_7H_4O_4} + O = \underset{\text{Oxychinon}}{C_6H_4O_2} + CO_2.$$

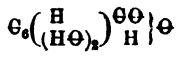
Es kann als ein Glied der folgenden Reihe betrachtet werden :

C_6H_4 *)
C_6H_4O **)
$C_6H_4O_2$ Chinon
$C_6H_4O_3$ Oxychinon
$C_6H_4O_4$?
$C_6H_4O_5$ Komensäure.

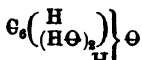
Die Beziehungen der dem Oxychinon zunächst verwandten Körper unter einander kann die nachstehende Zusammenstellung ersichtlich machen :



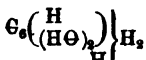
Gallussäure



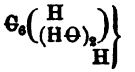
Rufigallussäure



Oxychinon



Hydrochinon



Chinon.

---

*) $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}$ ist in einer Disulfosäure von Fittig angenommen. Diese Annalen CXXV, 331.

**) Das Zersetzungsproduct der wasserfreien Salicylsäure C_6H_4O (Märker, diese Annalen CXXIV, 249) ist nach Kekulé $C_{12}H_8O_2$ (diese Annalen CXXXVII, 136).

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

13. Ueber Kupferhypersulfidammonium;

von *A. Gescher*, stud. pharm.

In dem Journ. of the Chem. Soc. (2. Ser., Vol. III, p. 94), April 1865 findet sich eine Mittheilung von Ch. L. Bloxam über die Einwirkung von Schwefelammon auf frisch gefälltes Schwefelkupfer, wonach sich darin beim Kochen beträchtliche Mengen auflösen, und die Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoff einen orangefarbenen Niederschlag, bei längerem Stehen ohne Säurezusatz aber Büschel von hochrothen Krystallen fallen läfst, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $Cu^2(NH^4)^2S^7$ entspricht.

Es ist mir gelungen, dieselben Krystalle beim directen Vermischen einer nicht zu concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniak mit Vielfach-Schwefelammon zu erhalten, und zwar gelingt die Darstellung derselben auf die Weise, dafs man von der Kupferlösung so lange in das Schwefelammon eingiefst, bis der sich Anfangs wieder lösende Niederschlag in geringem Mafse ein bleibender geworden ist, worauf dann die schnell filtrirte Flüssigkeit der Krystallisation überlassen bleibt.

Die Analyse dieser nur durch scharfes Abpressen von der Mutterlauge befreiten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab jedoch einen Ueberschufs an Schwefel, welcher auch durch Schwefelkohlenstoff aus der Verbindung ausgezogen werden konnte.

Um das Niederfallen dieses freien Schwefels neben der Verbindung zu verhindern, wurden Versuche mit weniger

schwefelhaltigem Schwefelammon angestellt, und ergab sich, dafs, wenn man vollständig mit Schwefel gesättigtes Schwefelammon mit seinem gleichen Volum Einfach-Schwefelammon versetzt und das Gemisch zur Fällung des Kupferoxyd-Ammoniaks verwendet, die reine Verbindung frei von Schwefel niederfällt; andererseits thaten diese Versuche aber auch dar, dafs, wenn man die Verdünnung des Vielfach-Schwefelammons mit Einfach-Schwefelammon noch weiter fortsetzt, neben der Doppelverbindung von Schwefelammonium und Schwefelkupfer auch gewöhnliches schwarzes Schwefelkupfer gebildet wird, das sowohl durch das Auge entdeckt, als auch durch die Analyse mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Die Analysen wurden auf die Weise ausgeführt, dafs zur Bestimmung des Ammons und Kupfers die Krystalle mit Salzsäure zersetzt, der Niederschlag als Cu^2S zur Wägung gebracht und das Ammon als Platin bestimmt wurde.

Aufserdem wurde der Kupfergehalt noch durch directes Glühen eines anderen Theiles der Krystalle im Wasserstoffgasstrome unter Zusatz von reinem Schwefel bestimmt.

Zur Ermittelung des Schwefelgehalts endlich wurde die Substanz mit reiner rauchender Salpetersäure oxydirt und der Schwefel als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Von den ausgeführten Analysen mögen folgende hier Platz finden.

Die durch Versetzen der Kupferoxyd-Ammonlösung mit vollständig mit Schwefel gesättigtem Schwefelammon erhaltenen Krystalle lieferten nachstehende Resultate:

I. 0,245 Grm. gaben 0,8945 schwefelsauren Baryt und 0,027 Schwefel.

II. 0,280 Grm. lieferten 0,106 Halb-Schwefelkupfer und 0,145 Platin.

III. 0,145 Grm. gaben beim directen Glühen im Wasserstoff 0,0525 Cu^2S.

IV. 0,752 Grm. von einer anderen Probe auf dieselbe Weise dargestellter Krystalle lieferten ebenfalls beim Glühen im Wasserstoffgasstrome 0,287 Cu^2S.

Hiernach ergiebt sich also folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Schwefel	61,31	—	—	—	61,31	57,9	7 S
Kupfer	—	30,20	29,30	30,44	29,98	32,8	2 Cu
Ammonium	—	9,45	—	—	9,45	9,3	2 NH^4
					100,74	100,0.	

Durch Schwefelkohlenstoff liefsen sich aus diesen Krystallen 3,61 pC. Schwefel ausziehen.

Subtrahirt man diese Zahl von der gefundenen Schwefelmenge, so wie von 100, so ergiebt sich, dafs 96,39 Theile der Verbindung 57,70 Schwefel enthalten haben, also 100 Theile 59,86 Schwefel. Also auch durch Schwefelkohlenstoff konnte nicht so viel Schwefel entfernt werden, dafs der Rückstand aus der Verbindung $Cu^2(NH^4)^2S^7$ in ganz reinem Zustande bestanden hätte, und war ohne Zweifel etwas von der in Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Schwefelmodification beigemengt.

Die Krystalle, welche dadurch erhalten waren, dafs die Kupferoxyd-Ammonlösung mit einem Vielfach-Schwefelammon behandelt wurde, dem eine bedeutende Menge von Einfach-Schwefelammon zugesetzt war, zeigten einen Kupfergehalt von 34,87 pC., also gegen die Rechnung ein Plus von 2,03 pC., das offenbar auf Rechnung des beigemengten und auch mit blofsem Auge sichtbaren schwarzen Schwefelkupfers zu bringen ist.

Die Methode, die man zur Darstellung eines reinen Kupferhypersulfidammoniums anzuwenden hat, ist nach diesen Erfahrungen also folgende :

Man messe zwei gleiche Volumina Ammoniakflüssigkeit ab, sättige das eine vollständig mit Schwefelwasserstoff, füge

das andere hinzu, und trage in einen Theil des so erhaltenen Einfach-Schwefelammons bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. und unter öfterem Umschütteln so lange gewaschene Schwefelblumen ein, bis ein Theil derselben ungelöst zurückbleibt, und filtrire nach dem Erkalten. Alle diese Operationen sind um die Luft abzuhalten in möglichst gefüllten und gut verschlossenen Gefäfsen zu vollziehen. Sodann löse man schwefelsaures Kupferoxyd in Ammoniak, filtrire und verdünne so viel mit Wasser, dafs die Flüssigkeit auch in dichteren Schichten nicht mehr undurchsichtig ist.

Man nimmt nun von dem Vielfach-Schwefelammon, verdünnt es mit etwas mehr als dem gleichen Volum des Einfach-Schwefelammons, und setzt zu einer kleinen Probe des Gemisches von der ammoniakalischen Kupferlösung so lange zu, bis der Anfangs sich wieder lösende Niederschlag nicht vollständig mehr verschwindet, filtrirt ab und läfst bis zum folgenden Tage stehen. Zeigt der dann erhaltene Niederschlag nicht die rein rothe Farbe, sondern eine dunkele, schmutzige, hat sich namentlich hier und da an den Wänden des Glases ein schwarzer Absatz gelagert, der unter dem Mikroscop amorph erscheint, so giebt man von dem Vielfach-Schwefelammon zu der noch nicht mit Kupferlösung vermischten Schwefelammonflüssigkeit noch etwas hinzu und wiederholt die oben angegebene Probe so oft, bis die mit Kupferlösung versetzte filtrirte Probe kein Schwefelkupfer mehr erkennen läfst. Dann wird der ganze Rest der Schwefelammoniumflüssigkeit mit der Kupferlösung bis zur bleibenden Fällung versetzt, und schnell in ein Gefäfs filtrirt, das dadurch fast ganz angefüllt wird. Dieses Filtrat läfst man dann an einem kühlen Orte zur Krystallisation stehen. Von den entstandenen Krystallen giefst man die Mutterlauge ab, sammelt erstere auf einem Filtrum, prefst sie ohne zu waschen

zwischen Papier scharf ab, und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure und Aetznatron.

Um zu untersuchen, ob sich aus der vorbeschriebenen Verbindung ein Dreifach-Schwefelkupfer darstellen lasse, wurde dieselbe im Kohlensäuregasstrome mit Salzsäure zersetzt, und nachdem aller Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure ausgetrieben war, der Rückstand gesammelt, gut ausgewaschen, an der Luft getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, der indefs so viel Schwefel aus demselben auszog, dafs es zur Evidenz erwiesen war, dafs nicht eine chemische Verbindung von der Formel CuS^3, sondern ein Gemisch von gewöhnlichem Schwefelkupfer mit Schwefel vorlag.

Die in Anwendung genommenen Krystalle des Kupferhypersulfid-Ammoniums hatten beim Behandeln sowohl mit Chlorwasserstoff als mit Schwefelkohlenstoff ihre Form nur wenig verändert, aber eine nicht schwarze, sondern eigenthümlich blauschillernde Farbe angenommen, welche indessen ohne Zweifel allein durch die Beschaffenheit der Oberfläche dieser als Pseudomorphosen zu betrachtenden Krystalle bedingt war.

Daraus, dafs bei Zersetzung der rothen Krystalle durch Salzsäure nicht ein Mehrfach-Schwefelkupfer entsteht, darf nicht etwa geschlossen werden, dafs die Verbindung Einfach-Schwefelkupfer mit einem Mehrfach-Schwefelammon verbunden enthalte. Wir kennen Beispiele genug, dafs sich einfach-geschwefelte Alkalimetalle mit vielfach-geschwefelten electronegativen Metallen verbinden, nicht aber umgekehrt. Auch solche Fälle sind bekannt, bei welchen durch Zusatz einer Säure nicht das Mehrfach-Schwefelmetall, sondern ein Gemisch von Schwefel und einer niederen Schwefelverbindung des electronegativen Metalls niederfällt.

Defshalb glaube ich es als ausgemacht ansehen zu können, dafs die Constitution der Verbindung durch die Formel $2\,CuS^3 + (NH^4)^2S$ ausgedrückt wird.

Halle, den 9. August 1866.

14. Ueber die Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther;

von *W. Heintz.*

Die Untersuchungen von Socoloff und Strecker *) über die Benzoglycolsäure und die Benzomilchsäure, von Wurtz **) über die Butyromilchsäure, von Wislicenus ***) über die Acetomilchsäure und von mir †) über die Acetoxacetsäure oder Acetoglycolsäure haben bekanntlich zu der Ansicht geführt, dafs die Säuren der Milchsäurereihe zwar wahre Säuren sind, dafs sie aber andererseits auch als Alkohole betrachtet werden können.

Diese Ansicht wird hauptsächlich durch den Umstand gestützt, dafs diese Säuren Wasserstoff gegen Säureradical austauschen können, ohne dabei eine Veränderung in ihrer Basicität zu erleiden. Dasjenige Wasserstoffatom in den Gliedern der Milchsäurereihe, an dessen Stelle Säureradical eingeführt werden kann, mufs also ein anderes sein, als das, welches in den Salzen derselben durch Metall ersetzt worden ist. Dieses macht sie zur Säure, jenes zum Alkohol.

*) Diese Annalen LIII, 17.

**) Daselbst CXII, 252.

***) Daselbst CXXV, 41.

†) Daselbst CXXIII, 325.

Wenn aber wirklich allgemein richtig ist, dafs ein Atom Wasserstoff in den Gliedern jener Reihe durch Metall, ein zweites durch Säureradical vertreten werden kann, so darf man voraussetzen, dafs eben so gut, wie durch ein Atom eines zweiwerthigen Metalls, welches an die Stelle zweier basischen Wasserstoffatome von zwei Moleculen dieser Säuren tritt, diese zwei Molecule zu einem vereinigt werden können, diefs auch durch ein zweiwerthiges Säureradical müsse geschehen können, indem es die Stelle zweier Atome Alkoholwasserstoff in zwei Moleculen derselben einnimmt.

Dafs dem wirklich so ist, das ist, wenn ich nicht irre, erst durch Ein Beispiel nachgewiesen worden, nämlich durch die Existenz des Succinylodimilchsäureäthers, welchen Wurtz *) zuerst darzustellen versuchte, Wislicenus **) aber durch Einwirkung des Succinylchlorids auf Milchsäureäther zuerst rein erhielt.

Meines Wissens hat man noch nicht versucht, das Radical Carbonyl zu benutzen, um zwei Molecule Glycolsäure oder Milchsäure zu einem complexeren Molecule zu vereinigen. Und doch schien mir gerade eine Untersuchung in dieser Richtung von besonderem Interesse. Versuche, welche zunächst mit kohlensaurem Natron angestellt wurden, haben gelehrt, dafs in einem Gemisch dieses Körpers mit Monochloressigsäureäther eine merkliche Bildung von Chlornatrium erst bei sehr hoher Temperatur, etwa bei 180 bis 200° C., eintritt. Allerdings ist gelungen, den Nachweis zu führen, dafs hierbei eine ätherartige, bei ziemlich hoher Temperatur kochende Flüssigkeit gebildet wird, indessen nur in so geringer Menge, dafs es mir noch nicht möglich war, sie von dem unzersetzten Monochloressigsäureäther zu trennen.

---

*) Diese Annalen CXIX, 369.

**) Daselbst CXXXIII, 257.

Das war der Grund, weſshalb ich von der Anwendung des kohlensauren Natrons zu gedachtem Zweck abstand und anstatt dessen das kohlensaure Ammoniak wählte, von dem ich voraussetzte, es müsse wegen seiner Flüchtigkeit leichter auf den Monochloressigsäureäther einwirken. Dieſs ist in der That der Fall, allein die Zersetzung verläuft auf eine ganz andere Weise. Deſshalb habe ich die Versuche mit dem kohlensauren Natron in etwas abgeänderter Weise neuerdings wieder aufgenommen. Ich hoffe, die Resultate derselben baldigst mittheilen zu können.

In dem Folgenden soll nur von der Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf den Monochloressigsäureäther die Rede sein.

Werden Röhren, in denen ein Theil käufliches kohlensaures Ammoniak und zwei Theile Monochloressigsäureäther eingeschmolzen sind, bis 120° C. erhitzt, so färbt sich das Gemisch bald gelb und braun. Nach sechsstündigem Erhitzen ist viel Kohlensäure frei geworden. Beim Erhitzen der ausgezogenen Spitze wird diese nämlich aufgeblasen und ein starker Strom dieses Gases entweicht.

In sämmtlichen Röhren findet sich nach der Erhitzung theils feste, theils flüssige Substanz. Erstere löst sich schon in wenig Wasser auf und bildet die obere Schicht, während die letztere sich am Boden des Gefäſses ansammelt. Mechanisch lassen sich beide Schichten leicht trennen.

Zur weiteren Untersuchung wird die untere ätherartige Schicht zuerst mit Salzsäure enthaltendem Wasser, dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron, endlich mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei der Destillation geht zuerst unzersetzter Monochloressigsäureäther über. Dann steigt die Temperatur ziemlich gleichmäſsig und schnell bis 260° C., und von dieser Tem-

peratur bis 295° C. geht eine bedeutende Menge einer dickflüssigen Flüssigkeit über, während eine braune, zuletzt aufschäumende dickliche Masse in der Retorte zurückbleibt.

Aus diesem letzten Destillat wird durch fractionirte Destillation, wenn man das zwischen 280 und 290° C. Uebergehende gesondert auffängt, eine Verbindung erhalten, welche sich als nahezu reiner Triglycolamidsäureäther zu erkennen giebt. Sie besitzt denselben Kochpunkt, dieselbe Farbe und Consistenz wie dieser, ist nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig und setzt sich unter dem Einfluss von in Alkohol gelöstem Ammoniak in eine krystallisirte Substanz um, welche alle Eigenschaften des Triglycolamidsäuretriamids besitzt, wie ich sie in diesen Annalen Bd. CXL, S. 264 beschrieben habe.

Auch das a. a. O. geschilderte Verhalten des Triglycolamidsäureäthers zu kaltem, warmem und kochendem Wasser kann an diesem Product beobachtet werden.

Die Elementaranalyse hat folgende Resultate ergeben :

I. 0,3343 Grm. gaben 0,6353 Kohlensäure und 0,2371 Wasser.

II. 0,2259 Grm. lieferten 0,0829 Platin.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	51,83	52,36	12 C
Wasserstoff	7,88	7,64	21 H
Stickstoff	5,21	5,09	1 N
Sauerstoff	35,08	34,91	6 O
	100,00	100,00.	

Bei der Bildung des Triglycolamidsäureäthers durch Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther ist die Kohlensäure, welche ja auch in Masse entwickelt wird, ohne Einfluss. Bei Aufstellung der diesen Procefs darstellenden Gleichung kann diese also ganz unberücksichtigt gelassen werden. Dieselbe gewinnt daher folgende Gestalt :

$$4\,NH^3,\ 3\left\{\begin{matrix}C^2H^2O\\Cl\\C^2N^5\end{matrix}\right\}O = 3\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\Big\},\ N\left(\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\Big)^3$$

und ist ganz analog derjenigen, welche die Bildung der Triglycolamidsäure aus Monochloressigsäure und wässerigem Ammoniak darstellt.

In diesem Falle aber bildet sich auch Diglycolamidsäure und Glycocoll, und es ist daher vorauszusetzen, dafs bei dem jetzt studirten Procefs als Nebenproducte auch die Aether dieser beiden Körper auftreten möchten.

Diese Aether können möglicherweise in den leichter kochenden Flüssigkeitsantheilen enthalten sein. Da indessen die Eigenschaften derselben noch nicht bekannt sind und es nicht gelingen wollte, selbst die bei 260 bis 280° C. überdestillirende Portion durch Widerholung der fractionirten Destillation ganz von dem Monochloressigsäureäther zu befreien, so mufste zur Erkennung der Natur dieser Flüssigkeit ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Am Einfachsten wäre es wohl gewesen, den Aether durch eine Basis zu zersetzen und aus der Natur der gebildeten Säuren einen Rückschlufs zu machen auf die Zusammensetzung desselben. Ich wählte indessen einen freilich weniger sicheren, aber, falls der Versuch gelang, möglicherweise zur Kenntnifs zweier neuen Verbindungen führenden Weg.

Bestand jener Aether, wie ich vermuthete, im Wesentlichen aus dem Glycocoläther und dem Diglycolamidsäureäther, so mufsten daraus unter dem Einflufs von wasserfreiem Ammoniak diejenigen Verbindungen entstehen, welche dem durch gleiche Zersetzung des Triglycolamidsäureäthers sich bildenden Triglycolamidsäuretriamid analog sind, das Glycocollamid und das Diglycolamidsäurediamid.

Triglycolamidsäuretriamid, Diglycolamidsäurediamid, Glycocollamid :

$N\begin{cases}N(C^2H^2O,\ H,\ H)\\N(C^2H^2O,\ H,\ H)\\N(C^2H^2O,\ H,\ H)\end{cases}$; $N\begin{cases}N(C^2H^2O,\ H,\ H)\\N(C^2H^2O,\ H,\ H)\\H\end{cases}$; $N\begin{cases}N(C^2H^2O,\ H,\ H)\\H\\H\end{cases}$

Trioxäthylen-ammonamin — Dioxäthylen-ammonamin — Oxäthylen-ammonamin.

Da aber jedenfalls noch Monochloressigsäureäther in jenem Aethergemisch vorhanden war, und gewifs auch Triglycolamidsäureäther, so waren in dem Producte jener Einwirkung auch Monochloracetamid und Triglycolamidsäuretriamid zu erwarten.

Wird das erwähnte Aethergemisch in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit wasserfreiem Ammoniak gesättigt und sich selbst überlassen, so scheidet sich allmälig eine farblose, durchscheinende, zähflüssige Masse aus, in und auf der sich zuletzt einige kleine Krystalle bilden. Nach etwa 14tägiger Einwirkung wird, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, die Flüssigkeit abgegossen und über Schwefelsäure endlich im Vacuum verdunstet, wobei ebenfalls eine zähflüssige Masse resultirt, in der einige Krystalle eingebettet sind.

Im Wasser ist dieses Product sehr leicht löslich und diese Lösung wird durch Alkoholzusatz nicht getrübt, wohl aber, wenn noch Salzsäure hinzugefügt wird. Der dadurch entstandene Niederschlag wird dann durch Aetherzusatz noch bedeutend vermehrt, so dafs endlich bis auf eine Spur die ganze Menge der organischen Substanz gefällt ist. Der Niederschlag ist syrupartig, enthält aber einige Krystalle.

Durch Behandlung desselben mit verdünntem Alkohol gelingt es, den gröfsten Theil dieser Krystalle von der in der alkoholischen Flüssigkeit leichter löslichen syrupartigen Masse zu trennen. Sie bestehen aus Salmiak, dem eine kleine Menge der salzsauren Verbindung des Triglycolamidsäuretriamids beigemengt ist, welche an den physikalischen Eigenschaften, namentlich der Krystallform der Platinverbindung erkannt wurde.

Die syrupartige salzsaure Verbindung giebt auf Zusatz von Platinchlorid neben Platinsalmiak eine in Alkohol nicht lösliche und dadurch also (und zwar als amorphes Pulver) fällbare Platinverbindung, die in Wasser leicht löslich ist und deren Lösung zu einer unkrystallinischen, durchscheinenden, rissig werdenden Masse eintrocknet, welche sich im Wasser nicht wieder klar löst, sondern ein gelbes Pulver, Platinsalmiak, zurückläfst. Fügt man zu jener Verbindung Goldlösung, so entsteht eine Fällung, die sich aber zu einer orangegelben, wenig in Wasser löslichen Flüssigkeit ansammelt.

Diese Eigenschaften des Körpers laden nicht zu weiterer Untersuchung ein, und habe ich daher die Versuche zur Scheidung des in der Masse vermutheten Glycocollamids und Diglycolamidsäurediamids nicht weiter fortgesetzt. Ich hoffe, durch das Studium des Glycocollamids, dessen Reindarstellung auf anderem Wege ich schon vorbereitet habe, leichter zur Kenntnifs der Natur dieses Körpers zu kommen.

Nur den Versuch habe ich noch mit einer kleinen Menge des syrupartigen Körpers ausgeführt, ihn durch Kochen mit Barythydrat in Ammoniak und die Barytsalze der Säuren zu verwandeln, und zu untersuchen, welche Säuren dadurch gebildet werden. Bei dieser Operation entwickelte sich in der That reichlich Ammoniak. In dem unlöslichen Barytsalz war noch eine gar nicht unbedeutende Menge Triglycolamidsäure enthalten. Nach Ausfällung des Baryts mittelst schwefelsauren Zinks und Kochen mit kohlensaurem Zinkoxydhydrat entstand eine lösliche Zinkverbindung, deren organischer Bestandtheil Glycocoll war, was durch Darstellung dieses Körpers selbst und seiner Kupferverbindung, so wie durch die Untersuchung der Eigenschaften der letzteren dargethan wurde. Dagegen enthält die unlösliche Zinkverbindung nur

wenig organische Substanz, deren Identität mit Diglycolamidsäure nicht bestimmt nachgewiesen werden konnte.

Diese Versuche lehren, dafs in der syrupartigen Masse sicher eine vom Glycocoll abgeleitete Verbindung enthalten war. In dem Aether, aus dem sie mittelst Ammoniak erhalten worden, mufs also der Glycocolläther enthalten gewesen sein.

Um noch ein helleres Licht auf den Umsetzungsprocefs zu werfen, welcher bei Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther stattfindet, schien mir die Untersuchung auch der wässerigen und der salzsauren Lösung nützlich zu sein, welche durch Schütteln des Inhalts der Röhren, worin jenes Gemisch auf 120° C. erhitzt worden war, mit reinem und mit salzsaurem Wasser erhalten wurden.

Die wässerige Lösung setzte beim Verdunsten viel Salmiak ab, die Mutterlauge gab dann beim Eindampfen mit überschüssigem Bleioxydhydrat hauptsächlich ein in Wasser leicht lösliches Bleisalz. In dem in Wasser nicht löslichen Theil fanden sich nur sehr kleine Mengen organischer Substanz. Der im Wasser lösliche Theil lieferte etwas Glycocoll. Diglycolamidsäure war nicht darin zu finden. Die salzsaure Flüssigkeit schied schon beim Abdampfen und Wiederauflösen Krystalle von Triglycolamidsäure ab, und lieferte aufserdem noch geringe Mengen Diglycolamidsäure und Glycocoll.

Zur Auffindung dieser Körper ist in beiden Fällen die Methode benutzt worden, die aus dem Bleisalz abgeschiedene organische Substanz mit kohlensaurem Zinkoxyd einzudampfen und den Rückstand mit Wasser auszuziehen, und sowohl das unlösliche als das lösliche Zinksalz, ersteres in der Kochhitze, durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

Das Glycocoll ist stets durch den süfsen Geschmack und die characteristische Kupferverbindung desselben erkannt

worden, welche bekanntlich in heifsem Wasser mit tiefblauer Farbe reichlich, in kaltem nur schwer löslich ist und aus der erkaltenden Lösung stets in sehr feinen mikroscopischen Nadeln anschiefst.

Die Diglycolamidsäure ist theils analysirt, theils durch die Bildung einer in grofsen rechtwinkeligen Tafeln krystallisirenden leicht löslichen salzsauren Verbindung characterisirt worden.

Die Triglycolamidsäure, schon an ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und an der eigenthümlichen Form ihrer Krystalle kenntlich, ist ebenfalls analysirt worden.

Die analytischen Resultate sind folgende :

0,3690 Grm. Diglycolamidsäure lieferten 0,4871 Kohlensäure und 0,1824 Wasser.

0,4260 Grm. Triglycolamidsäure gaben 0,4810 Kohlensäure und 0,1913 Wasser.

Hieraus ergiebt sich für die

	Diglycolamidsäure		Triglycolamidsäure	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	37,21	37,69	36,00	36,09
Wasserstoff	4,99	4,71	5,49	5,26.

Aus den vorstehenden Thatsachen ergiebt sich zunächst mit Bestimmtheit, dafs der Aether der Triglycolamidsäure bei Einwirkung des trockenen kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther gebildet wird, da es gelungen ist, denselben aus den Producten dieser Zersetzung in reinem Zustande abzuscheiden.

Ich glaube es indessen auch als erwiesen betrachten zu dürfen, dafs dabei neben diesem Aether auch Diglycolamidsäureäther und Glycocolläther gebildet werden.

Namentlich halte ich den Umstand, dafs bei Zersetzung des destillirten Aethers durch Ammoniak eine Basis entsteht, durch deren Zersetzung mit Barythydrat Glycocoll erzeugt wird, für einen genügenden Beweis der Bildung des Glycocolläthers.

Aber auch Diglycolamidsäureäther ist offenbar unter den Producten jener Umsetzung. Es ergiebt sich diefs aus dem Umstande, dafs, während in dem Wasser, womit der Aether geschüttelt wird, merkliche Mengen dieser Säure nicht aufgefunden werden konnten, die darauf angewendeten, mit Salzsäure angesäuerten Waschwasser reichliche Mengen davon enthielten. Es scheint durch diese Operation der Diglycolamidsäureäther am Meisten zersetzt worden zu sein.

Die Processe, welche in dem Gemisch von Monochloressigsäureäther und Ammoniak bei 120° C. gleichzeitig vorgehen, können demnach durch folgende drei Gleichungen ausgedrückt werden :

I. $\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O,\ 2\,NH^3 = \left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\},\ N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right.$

II. $2\left\{\begin{matrix}C^2H^2O\\Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O,\ 3\,NH^3 = 2\left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\},\ N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right.$

III. $3\left\{\begin{matrix}C^2H^2O\\Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O,\ 4\,NH^3 = 3\left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\},\ N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$

Die vollständige Analogie dieser Zersetzung mit der, welche die Monochloressigsäure unter dem Einflufs des Ammoniak erleidet, ist also dargethan.

Bei vorstehender Arbeit hatte ich mich nicht nur in Betreff der Analysen, sondern fast im Laufe der ganzen Untersuchung der kräftigen Unterstützung meines Assistenten, des Herrn F. Lossen zu erfreuen, welches ich hiermit dankend anerkenne.

Halle, den 29. October 1866.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

34) Ueber die benzolschweflige Säure;

nach Untersuchungen von *Robert Otto* und *Heinrich Ostrop*
mitgetheilt
von *Robert Otto*.

Die benzolschweflige Säure ist zuerst von Wilhelm Kalle *) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Sulfobenzolchlorür dargestellt und beschrieben worden. Läfst man diese Verbindungen in wasser- und alkoholfreiem Aether auf einander einwirken, so erhält man das Zinksalz der Säure nach folgender Gleichung :

$$2\,C_6H_5ClSO_2 + (C_2H_5)_2Zn = C_{12}H_{10}ZnS_2O_4 + 2\,C_2H_5Cl.$$

Aus dem Zinksalz kann man die in kaltem Wasser nur wenig lösliche freie Säure, $C_6H_6SO_2$, mit Leichtigkeit durch Salzsäure abscheiden.

Die Methode ist jedoch, wie Kalle selbst hervorhebt, „umständlich und wenig ergiebig." Andere von ihm zur Auffindung einer besseren Methode angestellte Versuche führten zu keinem günstigen Resultate. Läfst man auf Sulfobenzolchlorür Eisen- oder Zinkfeile und Essigsäure einwirken, so erhält man benzolschwefelsaures Eisenoxydul oder Zink. Durch aus Zink und Schwefelsäure entwickelten nascirenden Wasserstoff entsteht aus dem Chlorür das von Vogt zuerst dargestellte **) Benzylsulfhydrat. Der Versuch, die Benzolschwefelsäure *direct* in benzolschweflige Säure umzuwandeln, auf dieselbe Weise, wie die Schwefelsäure in schweflige Säure übergeführt werden kann, durch Erhitzen

*) Diese Annalen CXV, 354; CXIX, 153.

**) Daselbst CXIX, 142.

der concentrirten Säure mit Kupfer, scheiterte schon daran, dafs die Einwirkung erst bei einer Temperatur erfolgte, die weit über derjenigen lag, wobei die benzolschweflige Säure zerstört wird.

Bei der Dürftigkeit der von Kalle über die benzolschweflige Säure gemachten Angaben und dem Interesse, welches sich demnach an ein eingehenderes Studium derselben knüpft, schien es uns nicht ohne Werth zu sein, eine einfachere und glattere Reaction ausfindig zu machen, mit Hülfe deren man im Stande ist, nicht allein die benzolschweflige Säure, sondern auch die ganze Reihe der mit dieser isomeren Säuren darzustellen. Dieses ist uns vollständig gelungen. Läfst man auf in reinem Aether gelöstes Sulfobenzolchlorür Natrium im Zustande feiner Vertheilung, wie es sich im Natriumamalgam findet, einwirken, so verbindet sich dasselbe mit dem Chlor des Chlorürs, und indem an dessen Stelle ein zweites Atom Natrium tritt, erhält man das Natriumsalz der benzolschwefligen Säure:

$$C_6H_5ClSO_2 + 2\,Na = C_6H_5NaSO_2 + NaCl.$$

In gleicher Weise läfst sich aus dem Sulfotoluolchlorür die toluolschweflige Säure, aus dem Sulfoxylolchlorür die xylolschweflige Säure darstellen. Den gleichen Versuch mit dem Chlorür der Cumol- und Cymolschwefelsäure anzustellen, waren wir bislang wegen mangelnden Materials noch nicht in der Lage.

Darstellung der benzolschwefligen Säure. — *Vollkommen trockenes* Sulfobenzolchlorür *) wird in einer mit aufrecht

*) Das Sulfobenzolchlorür war in folgender Weise dargestellt. Reines sulfobenzolsaures Natrium (die Sulfobenzolsäure aus zwischen 80 und 82° siedendem Benzol) wurde mit dem gleichen Molecüle PCl_5 gemischt, das bei Eintritt der Reaction bald breiig werdende Gemisch zur Verjagung der gröfsten Menge PCl_3O gelinde erwärmt, zur Zerstörung des Restes von diesem und zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gemischt und das sich abscheidende

stehendem Kühler verbundenen Retorte mit dem mehrfachen Volumen *wasser-* und *alkoholfreien* Aethers *) gemischt und so lange unter Abkühlung in kleinen Mengen Natriumamalgam hinzugefügt, bis eine herausgenommene Probe nach Verdunstung des Aethers keinen Geruch nach Sulfobenzolchlorür erkennen läfst und sich klar in Wasser auflöst. Bei jedesmaligem Eintragen findet eine lebhafte Reaction statt, wodurch die Masse bis zum Kochen des Aethers erwärmt wird. Es ist zweckmäfsig, das Amalgam nicht in compacten Stücken anzuwenden und von Zeit zu Zeit tüchtig umzuschütteln, damit jenes vollständig zersetzt werden kann. Nach Beendigung der Reaction wird die dicke, weifsliche, breiige Masse, ein Gemenge von metallischem Quecksilber, Kochsalz, benzolschwefligsaurem Natrium und etwas überschüssigem Amalgam, bis zur Verjagung des Aethers im Wasserbade erwärmt und dann in möglichst wenig Wasser aufgelöst. Sie löst sich leicht mit Hinterlassung von Quecksilber und einer geringen Menge eines bräunlichen, unangenehm süfslich riechenden Oels. Die von diesem abgegossene Flüssigkeit wird nun mit Salzsäure versetzt, wodurch sie Anfangs unter Abscheidung einer neuen Menge des Oeles

---

Chlorür schliefslich durch Waschen mit Wasser vollends gereinigt. Das so dargestellte Chlorür ist gelblich gefärbt, aber, wie eine Chlorbestimmung ergab, zu diesen Versuchen hinlänglich rein. Versucht man es durch Destillation zu reinigen, so erleidet man bedeutenden Verlust, indem eine grofse Menge unter Austritt von Salzsäure und Abscheidung von Kohle zerstört wird. Die Ausbeute beträgt sodann kaum den zehnten Theil. Bessere Resultate erhält man bei Destillation im luftverdünnten Raume.

*) Der zu den Versuchen dienende Aether war aus rohem Handelsproducte durch Behandlung mit Chlorcalcium, Stehenlassen über Natriumstückchen und wiederholte Destillation wasser- und alkoholfrei dargestellt worden. Die letzten Reste Alkohols sind, wie die tagelang andauernde Wasserstoffentwickelung beweist, kaum oder schwierig zu entfernen.

milchig trübe wird und schliefslich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle bestehen aus benzolschwefliger Säure; sie enthalten noch bedeutende Mengen jenes Oeles mechanisch beigemengt; man bringt sie auf ein Filter, läfst das Oel möglichst vollständig abtropfen und krystallisirt sie dann einmal aus heifsem Wasser um, wodurch sie völlig rein erhalten werden.

Zur Analyse wurden sie rasch zwischen Fliefspapier gepreſst und im Exsiccator über Schwefelsäure und einer Mischung von Kalilauge und Pyrogallussäure im Vacuum getrocknet.

0,1860 Grm. gaben 0,3480 CO_2 und 0,0770 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	50,7	50,9
H_6	6	4,3	4,6
S	32	22,5	—
O_2	32	22,5	—
	142	100,0.	

Die einzelnen Mutterlaugen liefern beim Eindampfen noch kleine Mengen benzolschwefliger Säure und des öligen Productes; die letzten Antheile von diesen können durch Aether ausgezogen werden. Die Ausbeute an Säure kann bis zu $^2/_3$ der theoretischen betragen; sie ist abhängig von der mehr oder weniger sorgfältigen Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln.

1) Der Aether mufs vollständig entwässert sein und möglichst wenig Alkohol enthalten.

2) Dürfen nie zu grofse Mengen Chlorür auf einmal in Arbeit genommen werden, höchstens 50 bis 60 Grm.

3) Die Operation mufs so geleitet werden, dafs keine zu beträchtliche Erwärmung stattfindet.

4) Bei der Leichtigkeit, mit welcher die benzolschweflige Säure durch den Sauerstoff in Benzolschwefelsäure überge-

führt wird, mufs man diesen möglichst auszuschliefsen suchen, oder durch rasches Ineinandergreifen der einzelnen Operationen die Einwirkung desselben auf ein Minimum reduciren, ausgekochtes Wasser, mit Kohlensäure gefüllte Gefäfse anwenden und dergl. mehr. Die Säure selbst wird in zugeschmolzenen, mit Kohlensäure gefüllten Gefäfsen aufbewahrt.

Nicht amalgamirtes, in kleine Stücken zerschnittenes Natrium wirkt auf in Aether oder Benzol gelöstes Chlorür kaum ein, weil es sich augenblicklich mit einer Salzschichte bekleidet, welche den Fortgang der Reaction hemmt.

Eigenschaften. Hinsichtlich der Eigenschaften stimmt die auf angegebene Weise erhaltene benzolschweflige Säure vollständig mit der von Kalle auf anderem Wege dargestellten überein *). Sie bildet grofse, oft 2 Zoll lange, sternförmig gruppirte, federfahnenförmig gestreifte, stark glasglänzende, dem Kalkspath ähnliche, farblose oder schwach gelblich gefärbte Prismen, — Skalenoëder — die sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser lösen. Die Lösung reagirt stark sauer; Lackmuspapier wird von ihr Anfangs geröthet, dann aber, wie von einer Auflösung von schwefliger Säure, gebleicht. Schmelzpunkt 68 bis 69°; über 100° findet Zersetzung Statt.

An der Luft wird die Säure bald feucht, zerfliefst nach und nach vollständig und geht unter Aufnahme eines Atomes O in Benzolschwefelsäure über, welche im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

0,3170 Grm. solcher Säure gaben 0,4490 CO_2 und 0,1595 H_2O, welches zu der Formel $2\,C_6H_6SO_2 + 3\,H_2O$ stimmt.

	Berechnet	Gefunden
C	38,9 pC.	38,6 pC.
H	4,9 pC.	5,5 pC.

*) Wir nennen die Säure benz*ol*schweflige Säure, entsprechend dem Namen der Benz*ol*schwefelsäure. Kalle schreibt benz*yl*schweflige Säure. C. Friedel (Rep. de chim. pure IV, 144) hat den Namen Sulfophenylhydrür vorgeschlagen.

0,1780 Grm. des aus dieser Säure dargestellten und bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0,0930 $SBaO_4$ = 30,7 pC. Ba. Die Formel des sulfobenzolsauren Baryums $C_{12}H_{10}BaS_2O_6$ erfordert 30,4 pC. Ba.

Da eine genügende Anzahl von Salzen der benzolschwefligen Säure bereits von Kalle dargestellt und beschrieben worden ist, so haben wir unser Material zu anderen Zwecken verwendet.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure. — In mäfsig concentrirter Salpetersäure löst sich bei gelindem Erwärmen die benzolschweflige Säure vollständig auf; die Lösung enthält Sulfobenzolsäure und Nitrosulfobenzolsäure.

Ganz anders verläuft aber die Einwirkung von *rauchender* Salpetersäure; diese wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur äufserst heftig auf benzolschweflige Säure ein, indem sie dieselbe augenblicklich unter Zischen und Temperaturerhöhung auflöst; vermischt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich eine weifse, Anfangs weiche, bald hart werdende Masse ab, welche mit kaltem Wasser gewaschen, in heifsem absolutem Weingeist gelöst, beim Erkalten in deutlichen soliden Rhomboëdern anschofs, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist vollends gereinigt wurden.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle von verschiedenen Darstellungen führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,2225 Grm. gaben 0,3910 CO_2 und 0,0755 H_2O.

II. 0,2035 Grm. gaben 0,3240 $SBaO_4$.

III. 0,2965 Grm. gaben bei 24°,5 und 761,5^{mm} Luftdruck nach Dumas' Methode 16,88 CC. N = 0,01875 Grm.

IV. 0,2785 Grm. gaben nach derselben Methode bei 25°,5 und 752,5^{mm} 15,5 CC. N = 0,01716 Grm.

V. 0,2195 Grm. gaben 0,3840 CO_2 und 0,0745 H_2O.

VI. 0,2565 Grm. gaben 0,4090 $SBaO_4$.

VII. 0,1740 Grm. gaben 0,3015 CO_2 und 0,0645 H_2O.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$:

	Berechnet		Gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{18}	216	47,8	47,9	—	—	—	47,7	—	47,2
H_{16}	16	3,6	3,8	—	—	—	3,8	—	4,1
N_2	28	6,2	—	—	6,2	6,2	—	—	—
S_3	96	21,2	—	21,9	—	—	—	21,1	—
O_6	96	21,2	—	—	—	—	—	—	—
	452	100,0.							

Die Verbindung bildet solide, harte, glasglänzende rhomboëdrische Krystalle mit zwei diametral gegenüberstehenden abgestutzten Seitenkanten. Schmelzpunkt 98°,5. Auf dem Platinblech verpufft sie schwach und hinterläfst eine schwer verbrennliche poröse Kohle. In Wasser ist sie unlöslich, ebenfalls in Aether; schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Weingeist. Ueber die Constitution derselben wage ich ohne eingehendere Versuche, zu welchen mir leider vor der Hand das genügende Material mangelt, keine Ansicht auszusprechen.

Die Entstehung derselben aus der benzolschwefligen Säure durch die in der rauchenden Salpetersäure enthaltene *salpetrige Säure* läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$3\,C_6H_6SO_2 + 2\,NHO_2 = C_{18}H_{16}N_2S_3O_6 + 2\,H_2O + 2\,O.$$

Das Filtrat von dieser Verbindung enthielt freie Schwefelsäure und roch deutlich nach Nitrobenzol, und zwar um so deutlicher, je heifser die Flüssigkeit beim Eintragen der benzolschwefligen Säure geworden war; beim Eindampfen desselben im Wasserbade blieb ein Spuren von Krystallisation zeigender Syrup, welcher aus Nitrosulfobenzolsäure bestand. Das aus demselben nach Verjagung der beigemengten Salpetersäure dargestellte Baryumsalz, welches in kleinen weifsen, warzenförmig gruppirten Nadeln, die leicht in heifsem Alkohol und Wasser, schwer in kaltem löslich

waren, krystallisirte, gab bei 120° getrocknet bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,2930 Grm. gaben 0,2855 CO_2 und 0,0485 H_2O.

II. 0,3175 Grm. gaben 0,1365 $SBaO_4$.

III. 0,5275 Grm. gaben mit Soda und Salpeter verbrannt 0,4535 $SBaO_4$.

Diese Zahlen stimmen für nitrosulfobenzolsaures Baryum :

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4[NO_2])_2\\(SO_2)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2.$$

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	26,6	26,5	—	—
H_8	8	1,5	1,7	—	—
N_2	28	5,2	—	—	—
S_2	64	11,8	—	—	11,8
Ba	137	25,3	—	25,2	—
O_{10}	160	29,6	—	—	—
	541	100,0.			

Von der *Salpetersäure* ausgehend, liefse sich die Entstehung der erwähnten Verbindungen auch durch folgende Gleichung etwa veranschaulichen :

$$5\,C_6H_6SO_2 + 6\,NHO_3 = \underset{\text{neue Verbindung}}{C_{18}H_{16}N_2S_2O_6} + \underset{\text{Nitrosulfobenzolsäure}}{C_6H_5(NO_2)SO_2}$$

$$+ \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5(NO_2)} + 4\,H_2O + SH_2O_4 + 2\,NO_2 + 3\,O.$$

Einwirkung von Brom. — Brom wird von in Wasser vertheilter benzolschwefliger Säure unter gelinder Erwärmung schnell absorbirt; indem Bromwasserstoff austritt entsteht *Sulfobenzolbromür.*

Man tröpfelt zu der benzolschwefligen Säure so lange Brom, bis die braune Farbe nicht mehr verschwindet, wascht die Bromverbindung wiederholt mit Wasser und trocknet sie über Kalistückchen und Schwefelsäure.

I. 0,3885 Grm. gaben 0,2880 AgBr.

II. 0,3280 Grm. gaben 0,2610 AgBr.

Diese Zahlen passen für die Formel $C_6H_5BrSO_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	36,2 pC.	36,4 pC.	36,2 pC.

Der Zusammensetzung nach könnte die Verbindung sowohl *brombenzolschweflige* Säure, als auch das *Bromür der Sulfobenzolsäure* darstellen.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Br \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Sulfobenzolbromür — brombenzolschweflige Säure

Ihrem chemischen Verhalten nach ist aber nur das letztere möglich. Läfst man nämlich auf dieselbe Ammoniak einwirken, so erhält man nicht das *Ammoniumsalz* der *brombenzolschwefligen Säure*, sondern, unter gleichzeitiger Bildung von *Bromammonium*, ein *Amid*, welches in allen Eigenschaften mit dem aus Sulfobenzolchlorür darzustellenden *Sulfobenzolamid* übereinstimmt.

Das Bromür bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes, in einer Kältemischung von salpetersaurem Ammon noch nicht fest werdendes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Amid wurde in bekannter Weise aus dem Bromür dargestellt und von dem gleichzeitig entstehenden Bromammonium durch absoluten Weingeist getrennt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gab folgende Resultate :

0,1515 Grm. gaben 0,2555 CO_2 und 0,0730 H_2O.

0,1330 Grm. gaben 0,01151 N.

Die Formel des Sulfobenzolamids $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ verlangt :

		Gefunden
C	45,8 pC.	45,9 pC.
H	4,5 pC.	5,3 pC.
N	8,6 pC.	8,6 pC.

Das Sulfobenzolamid ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, es löst sich jedoch in heifsem auf, namentlich wenn dasselbe NH_3 enthält. In heifsem Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es krystallisirt in grofsen, perlmutterglänzenden Blättchen. Den Schmelzpunkt desselben findet man in den Lehrbüchern bei 128° angegeben. Es schmilzt aber genau bei 149°. Zur Controle haben wir Sulfobenzolamid aus Sulfobenzolchlorür dargestellt; Eigenschaften und Schmelzpunkt stimmten vollständig mit dem aus dem Bromür erhaltenen überein.

Einwirkung von Phosphorsuperchlorid. — Schon Kalle hat einige Angaben über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf benzolschweflige Säure gemacht. Indem er ein Molecul Säure mit zwei Moleculen PCl_5 mischte, fand er, dafs sich viel Salzsäuregas und PCl_3O bildete und die Säure in eine orangegelbe Flüssigkeit übergeführt wurde; als er diese zur Entfernung des PCl_3O und unzersetzten PCl_5 in Wasser gofs, trat eine so stürmische Reaction ein, dafs ihm dabei die gröfste Menge der entstandenen Chlorverbindungen verloren ging.

Wir vermischten ein Molecul PCl_5 nach und nach mit *einem* Molecul Säure (ungefähr 30 Grammen); es fand unter Entweichen grofser Mengen Salzsäuregases eine lebhafte Reaction Statt, bei welcher das Gemisch in eine sattgelb gefärbte Flüssigkeit übergeführt wurde. Diese wurde zur Zersetzung und Entfernung der beigemengten Phosphorverbindungen u. s. w. vorsichtig in Wasser gegossen und mit Wasser wiederholt gewaschen. Es blieb ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser, welches beim Verdunsten an den Händen Anfangs nach Sulfobenzolchlorür, hinterher nicht unangenehm ätherisch roch. Dieses Oel ist ein Gemisch von *viel Sulfobenzolchlorür* mit *wenig eines anderen Körpers*, auf welchen wir unten zurückkommen werden; eine Trennung der beiden Verbindungen durch Destillation im luftverdünnten

Raume gelang nicht, da unter Austritt von Salzsäure und Abscheidung von Kohle Zersetzung eintrat.

Weingeistiges Kali wirkt auf dasselbe heftig ein; verdünnt man nach Beendigung der Reaction mit vielem Wasser, so scheidet sich ein angenehm riechendes Oel aus, dessen Untersuchung aber nicht unternommen werden konnte, weil es nur in geringer Menge erhalten wurde, und, wie einige Versuche ergaben, ein Gemisch mehrerer Verbindungen war. In der von diesem bleibenden wässerigen Lösung war aufser Chlorkalium sulfobenzolsaures Kalium enthalten; beide konnten durch Alkohol leicht getrennt werden. Das sulfobenzolsaure Salz glich in allen Eigenschaften dem auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten.

0,1575 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,0700 SKa_2O_4 = 19,9 pC. Ka. — $C_6H_5KaSO_3$ enthält 19,9 pC. Ka.

Kochendes concentrirtes wässeriges Ammoniak löst ebenfalls die gröfseste Menge des Oeles auf, ungelöst bleibt eine verhältnifsmäfsig geringe Menge einer bräunlichen harzigen Masse, deren Natur wegen der geringen Menge nicht ermittelt werden konnte. Der Umstand, dafs sie nur zum Theil in Aether löslich war, zeigte, dafs wir es auch hier wieder mit einem Gemische zu thun hatten. In der wässerigen ammoniakalischen Flüssigkeit ist aufser Chlorammonium Sulfobenzolamid enthalten. Der Schmelzpunkt (149°) und die Analyse bestätigten dieses.

Es wurde gefunden 45,6 pC. C, 4,9 pC. H und 8,4 pC. N. Sulfobenzolamid enthält 45,8 pC. C, 4,5 pC. H und 8,8 pC. N.

Diese Versuche sind beweisend dafür, dafs das bei Einwirkung von PCl_5 auf benzolschweflige Säure entstehende Product überwiegend aus Sulfobenzolchlorür besteht. Die Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_6SO_2 + PCl_5 = C_6H_5ClSO_2 + PCl_3 + HCl.$$

Um wenigstens einigen Aufschlufs über die Natur des neben Sulfobenzolchlorür entstehenden Körpers zu erlangen,

habe ich, da der Versuch, auf rein mechanischem Wege, durch Destillation und Anwendung verschiedener Lösungsmittel, die Trennung zu Wege zu bringen, nicht zu dem gewünschten Resultate führte und die aus der Zersetzung des rohen Oeles mit weingeistigem Kali und heifsem wässerigem Ammon hervorgegangenen Producte wohl auch schon als Zersetzungsproducte des neben dem Sulfobenzolchlorür ursprünglich in jenem enthaltenen Körpers angesehen werden konnten, auf anderem Wege die Isolirung desselben, durch Anwendung weniger energisch eingreifender Reagentien, versucht.

Das rohe Oel wurde mit einem Ueberschusse von *ganz schwacher wässeriger* Kalilauge unter häufigem Umschütteln mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen; dabei löste sich ganz allmälig das Sulfobenzolchlorür auf und es blieb eine kleine Menge eines ölförmigen Productes zurück, welches, nachdem es durch Waschen mit Wasser von Salzen u. s. w. befreit war, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde. Dieses Product besafs einen eigenthümlichen angenehmen Geruch, war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und ward an feuchter Luft (wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasser) augenblicklich milchig trübe.

Die Analyse gab : 53,8 pC. C, 4,5 pC. H, 26,0 pC. S und 1,0 pC. Cl. Diese Zahlen stimmen annähernd für die Formel : $C_{12}H_{10}S_2O_3$, wenn wir von dem geringen, durch einen Rückhalt an Sulfobenzolchlorür bedingten Chlorgehalte absehen. Die Formel $C_{12}H_{10}S_2O_3$ fordert 54,1 pC. C, 3,8 pC. H, 24,1 pC. S und 18,0 pC. O. Aus einer Beimischung von Sulfobenzolchlorür erklärt sich dann auch der höhere Schwefelgehalt des analysirten Productes. Die Entstehung der Verbindung liefse sich leicht durch folgende Gleichung anschaulich machen :

$$2\,C_6H_6SO_2 + PCl_5 = PCl_3O + 2\,HCl + C_{12}H_{10}S_2O_3.$$

Daraus würde auch das schon von Kalle beobachtete Auftreten von Phosphoroxychlorid und die bei der Reaction in grofser Menge frei werdende Salzsäure erklärt sein. Leider reichte das Material nur zu einer Analyse aus; jedenfalls bedürfen die Resultate, ehe sie als festgestellt angesehen werden können, noch einer Bestätigung durch Controlversuche. Diese sollen demnächst, sobald Material vorhanden, angestellt werden.

Mit der Untersuchung der toluol- und xylolschwefligen Säure ist der Eine von uns zur Zeit beschäftigt; über den bereits von Kalle beobachteten, bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure als Nebenproduct auftretenden, süfslich riechenden, ölförmigen Körper (siehe oben S. 367) soll demnächst berichtet werden.

Greifswald, Anfang October 1866.

Ueber die isomeren Zustände des Styrolens;

von *M. Berthelot**).

Die Formel $C_{16}H_8$ gehört zwei in verschiedener Weise erhaltenen Kohlenwasserstoffen an: einem aus dem Storax, in welchem er präexistirt, dargestellten, und einem bei der Zersetzung der zimmtsauren Salze sich bildenden. Die Identität dieser beiden Kohlenwasserstoffe war zuerst in Zweifel gezogen worden, weil man bemerkt zu haben glaubte, dafs der erstere sich bei Einwirkung der Hitze leichter als der letztere zu einem Polymeren (Metastyrol) umwandele. Aber nachher betrachteten andere Chemiker diese Verschiedenheit

*) Compt. rend. LXIII, 518.

nicht als eine wesentliche, da die beiden Körper sich als ganz identische erwiesen.

Meine Untersuchungen über das Styrolen haben mich veranlafst, diese Frage von Neuem in Betracht zu ziehen. Die chemischen Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe sind in der That dieselben : bei Behandlung mit Schwefelsäure und mit Salpetersäure, mit Brom, mit Jod, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zeigen sie keine Verschiedenheit. Doch scheint es mir unbestreitbar, dafs der Kohlenwasserstoff aus dem Storax eine stärker hervortretende Fähigkeit besitzt, sich bei der Einwirkung von Hitze und von Reagentien zu einem Polymeren umzuwandeln *). Uebrigens habe ich noch bestimmtere Verschiedenheiten der beiden Kohlenwasserstoffe erkannt.

1) Der aus zimmtsauren Salzen dargestellte Kohlenwasserstoff besitzt kein Rotationsvermögen, während der Kohlenwasserstoff aus dem Storax die Uebergangsfarbe um -3^0 ablenkt ($l = 100^{mm}$). Man findet hier den gewöhnlichen Gegensatz zwischen einem unter dem Einflusse der Vegetation gebildeten Product und einem damit isomeren künstlich dargestellten wieder. Die Existenz des Rotationsvermögens bei einem so einfachen und bei der synthetischen Erzeugung der aromatischen Reihe eine solche Rolle spielenden Kohlenwasserstoff, wie das Styrolen, verdient beachtet zu werden.

2) Die beiden Kohlenwasserstoffe entwickeln bei dem Mischen mit concentrirter Schwefelsäure in denselben Verhältnissen (3 Th. Kohlenwasserstoff auf 4 Th. Säure) ungleiche

*) Hier ist zu bemerken, dafs die durch Einwirkung der Schwefelsäure und die durch Hitze gebildeten Polymeren nicht identisch sind. Das durch Hitze entstandene Product wird bei rascher Destillation wieder zu Styrolen, während die durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildeten Polymeren theilweise unzersetzt und ohne wieder zu Styrol zu werden überdestilliren.

Mengen Wärme, welche sich unter einander wie 3 zu 4 verhalten; die stärkere Wärmeentwickelung (ungefähr 30000 Wärmeeinheiten für 1 Aeq., $C_{16}H_8$) gehört dem Kohlenwasserstoff aus dem Storax an.

Der Kohlenwasserstoff aus dem Storax besitzt also Rotationsvermögen, ist leichter veränderlich, entwickelt bei der polymeren Umwandlung mehr Wärme; während der aus den zimmtsauren Salzen dargestellte Kohlenwasserstoff optisch inactiv und weniger leicht veränderlich ist und weniger Wärme entwickelt. Das ist ein neuer Beweis für die gegenseitige Abhängigkeit zwischen diesen drei Eigenschaften, welche ich nachzuweisen gesucht habe *).

Ueber Boronatrocalcit;

von *G. Lunge.*

Mein Aufsatz über Boronatrocalcit (Bd. CXXXVIII, S. 51 ff. dieser Annalen) hat Herrn Dr. K. Kraut zu einer Entgegnung veranlafst (Bd. CXXXIX, S. 252 ff.), welche mich nöthigt, in aller Kürze noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Meine Analyse führte ich im November 1865 aus, als mir eine grofse Quantität Boronatrocalcit zu technischen Zwecken in die Hände kam, und der darauf gegründete Aufsatz wurde im December der Redaction dieser Annalen zugesendet, jedoch erst im April 1866 veröffentlicht. Am 28. April erhielt ich einen Brief von Herrn Dr. Kraut, worin er mich ersuchte, ihm von meinem Materiale mitzutheilen. In dem inzwischen verflossenen halben Jahre war aber mein Vorrath seiner technischen Verwendung anheimgefallen, bis auf wenige, von mir als mineralogisches Specimen zurückbehaltene Knollen. Es war mir also nicht möglich, Kraut ein so reines Material zuzusenden, als ich es zur Analyse hatte präpariren können, wo ich nur die Mittelstücke der gröfsten und reinsten Knollen benutzte. Hieraus

*) Ann. chim. phys. [4] VI, 349 u. 359.

erklärt sich der sonst auffällige Umstand, dafs ich angab, in meinem Material keine Spur Chlor und Schwefelsäure aufgefunden zu haben, während Kraut in der ihm gesandten Probe 6,7 pC. Kochsalz und 4,7 pC. schwefelsaures Natron fand. Aber wenn man Kraut's Zahlen, nach Abrechnung dieser Einschlüsse, auf die meinigen berechnet, so stellen sie sich mit denselben vollkommen übereinstimmend heraus, und es ergiebt sich gerade aus ihnen mit aller Bestimmtheit, dafs mein Material wirklich rein und meine Analyse genau war, und dafs somit die darauf gegründete Formel: $2(NaO, 2BO_3) + 5(CaO, 2BO_3) + 42$ aq. der Wirklichkeit entspricht. Obwohl Kraut auch alles dieses nicht bestreitet, so könnte doch beim oberflächlichen Lesen seines Aufsatzes der von ihm gar nicht gewünschte Eindruck entstehen, als hätte ich in meiner Probe das Kochsalz und Glaubersalz *übersehen*, und hiergegen will ich mich eben verwahren.

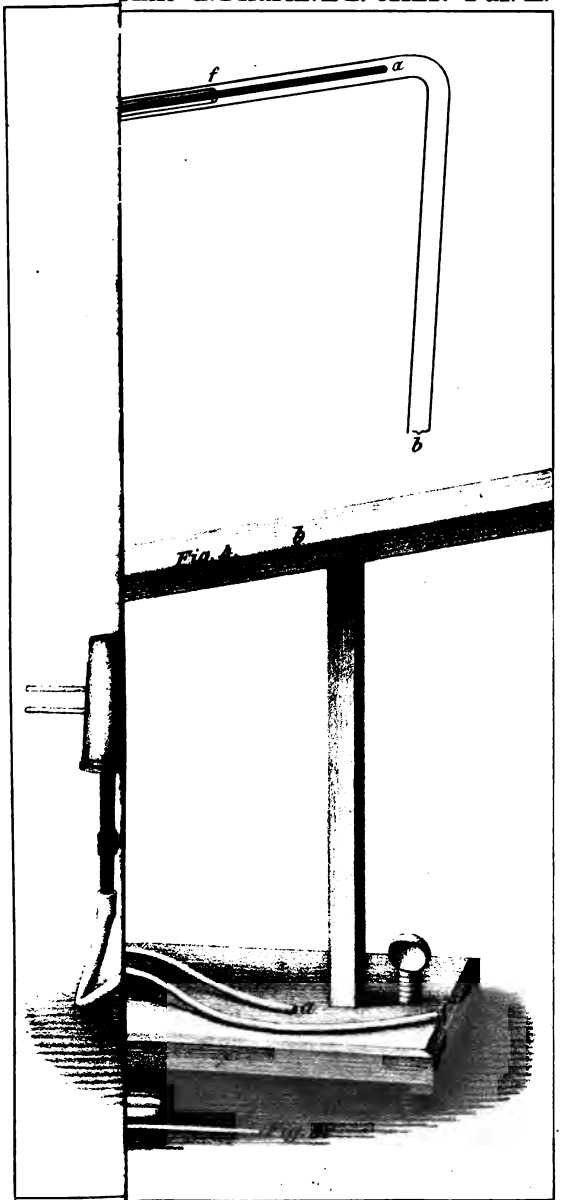
Ich mufs allerdings annehmen, dafs ich, veranlafst durch Muspratt-Stohmann's Encyclopädie, Kraut's Tendenz vielleicht nicht ganz richtig aufgefafst habe; seine Originalabhandlung im Archiv der Pharmacie nachzulesen war mir nicht möglich, da ich seit Jahren in einer kleinen Stadt Nord-Englands wohne. Wenn Kraut nur so viel behauptet, dafs alle bekannt gewordenen Analysen von Boronatrocalcit u. s. w. sich auf ein und dasselbe Mineral beziehen, welches aber nicht nur fast immer fremde Einschlüsse enthält, sondern auch in Folge seiner Zerlegbarkeit durch Wasser sehr veränderlich in seinem Gehalte an Natron, Kalk und Borsäure auftritt, so habe ich gegen diese Ansicht gar nichts einzuwenden, sondern stimme *sachlich* damit überein. Ich gehe darum auch nicht auf die von mir angestellten Berechnungen früherer Analysen ein, deren Berechtigung in der geschehenen Weise Kraut bestreitet, obwohl ich sie recht wohl vertheidigen zu können glaube; eine Verlängerung der Discussion darüber wäre aber ganz unfruchtbar, da wir in der Hauptsache einig zu sein scheinen. Wenn übrigens, wie ich erst aus Kraut's Aufsatz ersehe, die Analyse von Helbig zu verwerfen ist, so scheint bisher noch kein zuverlässiges Vorkommen von Boronatrocalcit von der Formel $RO, 2BO_3$ bekannt geworden zu sein, und zum erstenmale durch meine, von Kraut bestätigte Analyse nachgewiesen zu werden.

Mein oben erwähnter Aufenthalt im Auslande erklärt auch die Verzögerung dieser Bemerkungen zu dem schon im August v. J. veröffentlichten Aufsatze Kraut's.

South Shields, 14. Januar 1867.

Ausgegeben den 6. März 1867.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.



Lith. Anst. v. M. Singer, i. Leipzig.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1867.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXVI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1867.

Inhaltsanzeige des CXLII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchungen über Säuren der Milchsäure-Reihe; von E. Frankland und B. F. Duppa 1

Ueber die Bildungsweise einiger Kobaltaminverbindungen; von C. D. Braun 50

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :

15. Ueber die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile; von C. Engler 65

16. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Trichlorhydrin; von Demselben 77

Ueber die Chrysamminsäure; von J. Stenhouse und H. Müller 86

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald :

35) Ueber toluolschweflige Säure; nach Untersuchungen von Robert Otto und Oscar v. Gruber mitgetheilt von Robert Otto 92

36) Einfaches Verfahren zur Darstellung eines krystallinischen Chromoxyds; von Robert Otto . . . 102

Seite

Ueber das Argentür- und Argentidhydrat; von C. Weltzien . . 105

Ueber die Bildung des Ozons; von Demselben 107

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern; von Alfred Siersch 111

Verwandlung aromatischer Monamine in kohlenstoffreichere Säuren; von A. W. Hofmann 121

Zweites Heft.

Synthese organischer Säuren; von L. Carius 129

Ueber die Beziehungen zwischen den Producten stufenweiser Oxydation und der Molecularconstitution der oxydirten Körper; von E. T. Chapman und W. Thorp 162

Ueber die Elementarzusammensetzung der thierischen Fette, insbesondere der Fette vom Schaf, Rind und Schwein; von E. Schulze und A. Reinecke 191

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck:

Ueber einige Gerbsäuren; von H. Hlasiwetz 219

Ueber die Protocatechusäure; von L. Barth 246

Ueber die Bromderivate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure; von H. Hlasiwetz 249

Ueber die Einwirkung der Hitze auf das Benzin und auf analoge Kohlenwasserstoffe; von M. Berthelot 251

Notiz über die Gewinnung von Thallium 263

Ueber den Allyläthyläther; von A. Oppenheim 264

Drittes Heft.

Ueber specifische Wärme der Gase für gleiche Volume bei constantem Drucke; von Privatdocent Dr. Alexander Naumann 265

Seite

Ueber die Geschwindigkeit der Bewegungen der Atome; von Demselben 284

Ueber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs u. a. auf das Aethyl- und Methylcyanür; von A. Gautier 289

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald :

37) Ueber Oenanthyliden und Capryliden; von E. Rubien 294

38) Ueber Trichlordracylsäure; von Paul Janasch . . 301

39) Ueber Trixylylamin; von Demselben 303

40) Ueber ein Chlorderivat des Toluols; von O. Pieper 304

Zur Kenntnifs der Farbstoffe aus Steinkohlentheer; von G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut 306

Ueber die Synthese eines Kohlenwasserstoffs und dessen Constitution; von C. Friedel und A. Ladenburg 310

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium der Gewerbeacademie zu Berlin :

I. Ueber das Neurin; von Adolf Baeyer 322

II. Ein Vorlesungsversuch; von Demselben 326

III. Ueber eine neue Bildungsweise der Methylsalicylsäure; von Carl Graebe 327

IV. Ueber Hydrophtalsäure; von C. Graebe und O. Born 330

V. Ueber das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den thierischen Organismus; von C. Graebe und O. Schultzen 345

VI. Ueber Methoxybenzoësäure; von Denselben . . . 350

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck :

Ueber die Hydrokaffeesäure und die Hydroparacumarsäure; von H. Hlasiwetz 353

Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter Ammoniake; von A. Wurtz 359

Ueber die Umwandlung des Anilins zu Azobenzol; von Dr. Carl Glaser 364

Ueber einige neue Derivate der fetten Säuren; von H. Gal . . 370

Notiz über Amidovaleriansäure; von E. von Gorup-Besanez. 374

Ein Vorlesungsversuch; von Demselben 376

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLII. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über Säuren der Milchsäure-Reihe;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

I. Synthese von Säuren der Milchsäure-Reihe.

Die Untersuchungen, deren Resultate in dem Folgenden zusammengestellt sind, wurden in der Absicht unternommen, nicht nur eine breitere Basis für unsere Kenntnifs der Säuren der Milchsäure-Reihe durch Vergröfserung der bis jetzt nur kleinen Zahl hierhergehöriger Säuren zu geben, sondern auch eine klarere Einsicht in die Structur dieser Säuren durch die synthetische Darstellung derselben zu gewinnen. Denn eine der werthvollsten Lehren, welche die neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie ergeben haben, ist, dafs aus der Synthese sich mit gröfserer Sicherheit auf die innere Architectur der organischen Verbindungen schliefsen läfst, als aus der Analyse, wenn wir unter der letzteren das Studium der Producte der Spaltung der Verbindungen verstehen. — Keine Familie organischer Säuren hat bei den Chemikern gröfseres Interesse erregt oder ist der Gegenstand zahlreicherer Untersuchungen gewesen, als die, zu welcher die Milchsäure gehört. Der

Character dieser Säuren, welcher zwischen dem der einbasischen und dem der zweibasischen Säuren steht, ihre nahen Beziehungen zu den Familien der Essigsäure und der Acrylsäure, und die zahlreichen wichtigen Umwandlungen, welchen sie unterliegen, haben alle dazu beigetragen, jene Familie zu einem anziehenden Gegenstand experimentaler Untersuchungen und einer ausgiebigen Quelle theoretischer Betrachtungen zu machen. Diese Untersuchungen und Betrachtungen haben ferner erheblich zu der Aufklärung der Eigenthümlichkeiten dieser Säuren beigetragen, und mehr noch zu dem allgemeinen Fortschritt der organischen Chemie.

Unsere allgemeine Methode, die Säuren der Milchsäure-Reihe synthetisch darzustellen, beruht auf der Einführung von zwei Atomen monovalenter Alkoholradicale an die Stelle von einem der divalenten Sauerstoffatome in den ätherartigen Salzen der Oxalsäure. Eine solche Substitution wandelt das ätherartige Salz der zweibasischen Oxalsäure zu dem ätherartigen Salz einer einbasischen Säure aus der Milchsäure-Reihe um. Die Natur dieser Umwandlung, eben so wie die Beziehungen der Oxalsäure zu der Milchsäure-Familie, ersieht man deutlich aus der folgenden Vergleichung der Formeln der Oxalsäure und der aus ihr durch Synthese abgeleiteten Dimethoxalsäure:

$\left\{\begin{matrix}COHo^{*}) \\ COHo\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CMe_2Ho \\ COHo\end{matrix}\right.$
Oxalsäure	Dimethoxalsäure.

Der Eine von uns hat bereits die Anwendung dieser Reaction auf die Substitution von zwei At. Aethyl an die Stelle von Einem der Sauerstoffatome in der Oxalsäure beschrieben, wobei die mit der Leucinsäure isomere Diäth-

*) In dieser Abhandlung ist O = 16, C = 12, H = 1, Zn = 65, Ba = 137, Cu = 63,5, Ho = (OH) das monovalente Radical Hydroxyl oder Wasserstoffhyperoxyd, Meo = (OCH_3) Methoxyl, Aeo = (OC_2H_5) Aethoxyl u. s. w.

oxalsäure $\begin{cases}CAe_2Ho\\COHo\end{cases}$ gebildet wird *). Wir haben seitdem nachgewiesen, dafs die bei dieser Reaction resultirende Säure dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, mag man oxalsaures Aethyl oder oxalsaures Methyl anwenden **); und wir haben auch bereits die entsprechende Substitution von 2 At. Methyl an die Stelle von Einem Atom Sauerstoff unter Bildung von Dimethoxalsäure $\begin{cases}CMe_2Ho\\COHo\end{cases}$ ***) und die Substitution von 1 At. Methyl und 1 At. Aethyl an die Stelle von 1 At. Sauerstoff unter Bildung von Aethomethoxalsäure $\begin{cases}CAeMeHo\\COHo\end{cases}$ †) beschrieben. Wir haben jetzt zum Abschlusse dieses Theils unserer Untersuchung die Einwirkung des Zinks, erstlich auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Aethyl, dann auf eine Mischung von Aethyljodür und oxalsaurem Amyl und endlich auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Amyl untersucht; und wir gehen jetzt dazu über, die Resultate dieser Reactionen zu beschreiben und gewisse theoretische Betrachtungen darzulegen, zu welchen uns die ganze Untersuchung veranlafst hat.

Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Aethyl.

Wird eine Mischung äquivalenter Mengen von oxalsaurem Aethyl und Amyljodür mit granulirtem Zink bei 70° digerirt, so wird das Zink allmälig gelöst, während viel Amylwasserstoff und Amylen frei wird. Die Mischung nimmt zuletzt eine zähe oder halbfeste Beschaffenheit an, und giebt mit Wasser behandelt eine weitere Menge Amylwasserstoff,

*) Diese Annalen CXXVI, 109.

**) Daselbst CXXXV, 25.

***) Daselbst CXXXIII, 80.

†) Daselbst CXXXV, 36.

welcher bei mäfsigem Erwärmen abdestillirt. Bei nachherigem stärkerem Erwärmen geht Wasser zusammen mit Amylalkohol, Amyljodür und einer ätherartigen Flüssigkeit über, welche letzteren drei Substanzen zusammen eine Mischung bilden, deren Scheidung in ihre Bestandtheile wirklich sehr grofse Schwierigkeiten bietet. Nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium beginnt die ölige Mischung bei ungefähr 132° zu sieden; das zuerst Uebergehende besteht hauptsächlich aus Amylalkohol mit beigemischtem Amyljodür. Dann steigt das Thermometer rasch auf 200°, und zwischen dieser Temperatur und 205° geht ein beträchtlicher Theil der bis dahin noch rückständigen Flüssigkeit über, welchen wir mit *A* bezeichnen wollen. Dann hat ein abermaliges rasches Steigen des Siedepunktes statt, bis das Thermometer zwischen 222 und 226° stationär bleibt; die zwischen diesen Temperaturen übergehende Portion wollen wir *B* nennen. Endlich steigt der Siedepunkt auf 260 bis 264°, zwischen welchen Temperaturen die noch übrige Flüssigkeit (*C*) überdestillirt. Durch wiederholte fractionirte Destillation wurde der grösere Theil der Flüssigkeit *A* mit dem nahezu constanten Siedepunkt 203° erhalten. Dieses Product ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen :

I. 0,2090 Grm. gaben 0,4727 CO_2 und 0,1990 H_2O.
II. 0,2828 „ „ 0,6425 „ „ 0,2682 „

Diese Zahlen stimmen sehr nahe zu der Formel $C_9H_{18}O_3$, welche sich, interpretirt nach weiter unten zu erörternden Resultaten, auflöst zu $\begin{cases}CAmHHo\\COAeo\end{cases}$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_9	108	62,07	61,68	61,96
H_{18}	18	10,34	10,58	10,54
O_3	48	27,59	—	—
	174	100,00.		

Die ätherartige Substanz mit dem niedrigsten Siedepunkt, welche bei dieser Reaction gebildet wird, ist also *amylhydroxalsaures Aethyl* oder oxalsaures Aethyl, in welchem 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Amyl und 1 At. Wasserstoff ersetzt ist. Dieser Körper steht auch in sehr naher Beziehung zum milchsauren Aethyl, denn wenn das Atom Methyl im milchsauren Aethyl durch Amyl ersetzt würde, so würde amylhydroxalsaures Aethyl entstehen :

$\left\{\begin{matrix}CMeHHo\\COAeo\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CAmHHo\\COAeo\end{matrix}\right.$
Milchs. Aethyl	Amylhydroxals. Aethyl.

Die zwei Phasen in der Bildung des amylhydroxalsauren Aethyls erklären sich nach den folgenden Gleichungen :

$$\left\{\begin{matrix}COAeo\\COAeo\end{matrix}\right. + Zn_6 + 4AmJ = \left\{\begin{matrix}CAm(Zn''Am)(OZn''Am)\\COAeo\end{matrix}\right. + Zn''AmAeo + 2Zn''J_2;$$

Oxals. Aethyl — Zinkamyläthylat

$$\left\{\begin{matrix}CAm(Zn''Am)(OZn''Am)\\COAeo\end{matrix}\right. + 4H_2O = \left\{\begin{matrix}CAmHHo\\COAeo\end{matrix}\right. + 2Zn''Ho_2 + AmH + AmHo.$$

Amylhydroxals. Aethyl — Zinkhydrat — Amylwasserstoff — Amylalkohol

Wir haben nicht versucht, der Verbindung einen Namen zu geben, aus welcher das amylhydroxalsaure Aethyl durch die Einwirkung von Wasser direct entsteht, wie diefs in der zweiten der vorhergehenden Gleichungen verdeutlicht ist. Die Hülfsmittel der chemischen Nomenclatur, welche schon jetzt allzusehr in Anspruch genommen sind, würden kaum hinreichen, eine rationelle Benennung für diese Verbindung geben zu lassen, die aus oxalsaurem Aethyl besteht, in welchem 1 At. Sauerstoff zur Hälfte durch Amyl und zur Hälfte durch Zinkmonamyl ersetzt ist, während ein zweites Atom Zinkmonamyl an die Stelle von 1 At. Aethyl substituirt ist.

Das amylhydroxalsaure Aethyl ist eine etwas ölige, durchsichtige, schwach strohgelb gefärbte Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 0,9449 bei 13° hat, einen angenehmen aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack be-

sitzt. Es siedet bei 203°, und eine Dampfdichtebestimmung ergab folgendes Resultat:

Gewicht der Flüssigkeit	0,1662 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	49,04 CC.
Temperatur des Bades	230°
Barometerstand	766,5 MM.
Differenz der Quecksilberstände auſserhalb und innerhalb der Röhre	173 MM.
Höhe der Wallrathsäure, auf Quecksilber reducirt	16,5 MM.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte zu 5,47; die der oben gegebenen Formel entsprechende theoretische Dampfdichte ist 6,0. Auf die Differenz dieser beiden Zahlen werden wir alsbald zurückkommen.

Die Portion *B* der öligen Flüssigkeit ergab nach sorgfältig geleiteter Rectification ein bei 224 bis 225° siedendes Product, und dieses bei der Analyse die folgenden Resultate:

I. 0,2858 Grm. gaben 0,6787 CO_2 und 0,2803 H_2O.
II. 0,3508 „ „ 0,8357 „ „ 0,3484 „
III. 0,4960 „ „ 1,1778 „ „ 0,4862 „

und die daraus berechneten Zahlen stimmen zu der Formel $C_{11}H_{22}O_3$:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{11}	132	65,34	64,77	64,97	64,72
H_{22}	22	10,89	10,90	11,04	10,89
O_3	48	23,77	—	—	—
	202	100,00.			

Die eben gegebene Formel läſst sich deuten als die des *amyläthoxalsauren Aethyls*, dessen rationelle Formel sein würde: $\left\{\begin{matrix}CAmAeHo\\COAeo\end{matrix}\right.$. Wir waren zuerst geneigt, der neuen Aetherart wirklich diese Constitution beizulegen, da wir es für möglich hielten, daſs das oxalsaure Aethyl und das Amyljodür sich wechselseitig zersetzen und so eine Mischung von

oxalsaurem Amyl und oxalsaurem Aethyl mit Amyljodür und Aethyljodür hervorbringen; auf eine analoge Zersetzung gemischter ätherartiger Salze von Sauerstoffsäuren ist vor Kurzem aufmerksam gemacht worden; aber die Entscheidung des Versuches nöthigte uns von dieser Art, den Vorgang zu betrachten, abzugehen. Wir fanden allerdings bei dem Mischen von 1 At. oxalsaurem Aethyl mit 1 At. Amyljodür eine beachtenswerthe, bis zu 9,3° betragende Erniedrigung der Temperatur; aber als wir die Mischung der Destillation unterwarfen, stieg das Thermometer bis zu dem Siedepunkt des Amyljodürs (147°), bevor das Sieden begann, zum Beweise dafs Nichts von dem flüchtigeren Aethyljodür gebildet worden war. Es findet also keine Umsetzung der Radicale statt, wenn oxalsaures Aethyl mit Amyljodür erhitzt wird, und hiernach kann auch bei der Einwirkung von Zink auf diese Mischung kein Zinkäthyl gebildet werden. Wir ziehen es defshalb vor, den eben in Rede stehenden Aether als äthylirtes amylhydroxalsaures Aethyl zu betrachten, welche Verbindung bezüglich ihrer Constitution Wurtz' äthylirtem milchsaurem Aethyl analog wäre *) :

$\left\{\begin{matrix}CMeHAeo\\COAeo\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CAmHAeo\\COAeo\end{matrix}\right.$
Aethylirtes milchsaures Aethyl	Aethylirtes Amylhydroxalsaures Aethyl.

*) Es verdient Erwähnung, dafs die Identität der Siedepunkte dieses Aethers und des mit ihm isomeren diäthoxalsauren Amyls, welches weiter unten beschrieben wird, diese Betrachtungsweise nicht begünstigt, da eine Vergleichung der Siedepunkte des äthylirten milchsauren Aethyls und der mit ihm isomeren Verbindungen : des äthomethoxalsauren Aethyls und des diäthoxalsauren Methyls, zeigt, dafs die Substitution von Aethyl an die Stelle von Wasserstoff im Hydroxyl von einer Erniedrigung des Siedepunktes um 8,5° begleitet ist, wobei die procentische Zusammensetzung der Verbindung constant bleibt.

Nach dieser Betrachtung repräsentiren die folgenden Gleichungen die Bildung dieses Aethers :

$$\left\{\begin{matrix}COAeo\\COAeo\end{matrix}\right. + Zn''_4 + 4\,AmJ = \left\{\begin{matrix}CAm(Zn''Am)Aeo\\COAeo\end{matrix}\right. + Zn''AmAmo + 2Zn''J_2;$$

Oxals. Aethyl — Amyljodür — Zinkamylamylat

$$\left\{\begin{matrix}CAm(Zn''Am)Aeo\\COAeo\end{matrix}\right. + 2H_2O = \left\{\begin{matrix}CAmHAeo\\COAeo\end{matrix}\right. + AmH + Zn''Ho_2.$$

Aethylirtes amylhydroxals. Aethyl — Amylwasserstoff — Zinkhydrat.

Das äthylirte amylhydroxalsaure Aethyl ist eine strohgelbe ölige Flüssigkeit von aromatischem aber etwas amylartigem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht wurde = 0,9399 bei 13° gefunden. Es siedet zwischen 224 und 225°. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab folgende Zahlen :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1729 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	46,57 CC.
Temperatur des Bades	261°
Barometerstand	768 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	110 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	16,5 MM.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte zu 6,29, während die der obigen Formel entsprechende theoretische Dampfdichte = 6,92 ist.

Die Portion *C* des öligen Productes, welche bei etwa 262° siedete, wurde nun der Untersuchung unterworfen. Sie ergab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,2400 Grm. gaben 0,5977 CO_2 und 0,2479 H_2O.

II. 0,2032 „ „ 0,5046 „ „ 0,2109 „

Die aus diesen Zahlen sich ableitende procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{28}O_3$ oder $\left\{\begin{matrix}CAm_2Ho\\COAeo\end{matrix}\right.$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	168	68,85	67,92	67,73
H_{28}	28	11,47	11,48	11,53
O_8	48	19,68	—	—
	244	100,00.		

Dieser Körper ist also *diamyloxalsaures Aethyl*, das normale Homologe des diäthyloxalsauren Aethyls, wie aus folgender Vergleichung ersichtlich ist :

$\left\{\begin{matrix}CAe_2Ho\\COAeo\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CAm_2Ho\\COAeo\end{matrix}\right.$
Diäthyloxals. Aethyl	Diamyloxals. Aethyl.

Die Bildung des diamyloxalsauren Aethyls wird erklärt durch die Gleichungen :

$$\left\{\begin{matrix}COAeo\\COAeo\end{matrix}\right. + Zn''_4 + 4\,AmJ = \left\{\begin{matrix}CAm_2(OZn''Am)\\COAeo\end{matrix}\right. + Zn''AmAeo + 2\,Zn''J_2;$$

Oxals. Aethyl — Zinkmonamyldiamyloxals. Aethyl — Zinkamylo-äthylat

$$\left\{\begin{matrix}CAm_2(OZn''Am)\\COAeo\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = \left\{\begin{matrix}CAm_2Ho\\COAeo\end{matrix}\right. + AmH + Zn''Ho_2.$$

Zinkmonamyldiamyloxals. Aethyl — Diamyloxals. Aethyl — Amylwasserstoff — Zinkhydrat.

Das diamyloxalsaure Aethyl ist den beiden vorhergehenden Aetherarten im Aussehen und in den Eigenschaften sehr ähnlich. Es ist jedoch ein etwas dickflüssigeres Oel und hat das niedrigste specifische Gewicht in der ganzen Reihe dieser Aether, nämlich nur 0,9137 bei 13°. Die folgende Zusammenstellung der specifischen Gewichte aller Aether aus dieser Reihe zeigt, dafs das specifische Gewicht im Allgemeinen mit zunehmendem Atomgewicht abnimmt.

	Formel	Spec. Gew.	Temp.	Beobachter *)
Milchs. Aethyl	$C_5H_{10}O_3$	1,042	13°	W. u. F.
Dimethoxals. Aethyl	$C_6H_{12}O_3$	0,9931	13	F. u. D.
Aethyl.milchs. Aethyl	$C_7H_{14}O_3$	0,9203	0	W.

*) W. = Wurtz, F. = Friedel, F. u. D. = Frankland und Duppa.

	Formel	Spec. Gew.	Temp.	Beobachter
Aethomethoxals. Aethyl	$C_7H_{14}O_3$	0,9768	13°	F. u. D.
Diäthoxals. Methyl	$C_7H_{14}O_3$	0,9896	16,5	„
Diäthoxals. Aethyl	$C_8H_{16}O_3$	0,9613	18,7	„
Amylhydroxals. Aethyl	$C_9H_{18}O_3$	0,9449	13	„
Aethyl.amylhydroxals. Aethyl	$C_{11}H_{22}O_3$	0,9399	13	„
Diäthoxals. Amyl	$C_{11}H_{22}O_3$	0,9322	13	„
Diamyloxals. Aethyl	$C_{14}H_{28}O_3$	0,9137	13	„

Das diamyloxalsaure Aethyl siedet bei ungefähr 262° und destillirt mit weniger oder keiner Veränderung über. Eine Bestimmung der Dampfdichte dieser Verbindung ergab folgende Resultate :

Gewicht der Flüssigkeit	0,2043 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	56,78 CC.
Temperatur des Bades	273°
Barometerstand	769 MM.
Differenz der Quecksilbersäulen aufserhalb und innerhalb der Röhre	70 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	14 MM.

Aus diesen Daten ergiebt sich die Dampfdichte zu 5,9, während sie sich nach der obigen Formel zu 8,4 berechnet. Die Untersuchung dieser Aether hat eine Tendenz derselben zum Zerfallen erkennen lassen, welche in dem Mafse wächst, als die Atome, die das Sauerstoffatom in dem oxalsauren Aethyl ersetzen, schwerer werden. So finden wir — wenn wir mit dem milchsauren Aethyl beginnen, welches die normale Dampfdichte hat — eine allmälig zunehmende Divergenz, welche bei dem diamyloxalsauren Aethyl am Gröfsten wird, wie diefs die folgende Zusammenstellung ersehen läfst :

		Dampfdichte		
	Formel	berechnet	gefunden	Beobachter
Milchs. Aethyl	$C_5H_{10}O_3$	4,07	4,14	W. u. F.
Dimethoxals. Aethyl	$C_6H_{12}O_3$	4,56	4,67	F. u. D.
Aethyl.milchs. Aethyl	$C_7H_{14}O_3$	5,03	5,052	W.

	Formel	Dampfdichte berechnet	Dampfdichte gefunden	Beobachter
Aethomethoxals. Aethyl	$C_7H_{14}O_3$	5,03	4,98	F. u. D.
Diäthoxals. Methyl	$C_7H_{14}O_3$	5,03	4,84	„
Diäthoxals. Aethyl	$C_8H_{16}O_3$	5,528	5,24	„
Amylhydroxals. Aethyl	$C_9H_{18}O_3$	6,01	5,47	„
Aethyl.amylhydroxals.Aethyl	$C_{11}H_{22}O_3$	6,92	6,29	„
Diäthoxals. Amyl	$C_{11}H_{22}O_3$	6,92	6,74	„
Diamyloxals. Aethyl	$C_{12}H_{24}O_3$	8,4	5,9	„

Wir haben auch die den drei im Vorhergehenden beschriebenen Aethern entsprechenden Säuren dargestellt. Die erste wird erhalten durch Zersetzen des amylhydroxalsauren Aethyls mittelst Baryt, Behandeln der Lösung des so erhaltenen Baryumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure, und Ausziehen der organischen Säure aus der Flüssigkeit mittelst Aether. Bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt die Säure als ein dickes Oel zurück, welches bei mehrtägigem Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure nicht krystallisirt. Das Calciumsalz bildet eine weifse krystallinische Masse, welche in Wasser löslich ist. Das Baryumsalz ist dem Calciumsalz sehr ähnlich.

Von dem Calciumsalz gaben 0,2102 Grm. 0,0877 $CaSO_4$, entsprechend 12,27 pC. Ca.

Von dem Baryumsalz gaben 0,2476 Grm. 0,1384 $BaSO_4$, entsprechend 31,68 pC. Ba.

Den beiden Salzen kommen zu die Formeln :

$$C_{14}H_{26}Ca''O_6 = \begin{cases} CAmHHo \\ COO \\ COO \\ CAmHHo \end{cases} Ca'' \quad \text{und} \quad C_{14}H_{26}Ba''O_6 = \begin{cases} CAmHHo \\ COO \\ COO \\ CAmHHo \end{cases} Ba''$$

	berechnet		berechnet
Ca	12,12	Ba	32,08.

Wir haben auch eine schöne krystallinische Säure von derselben Zusammensetzung, wie die der eben besprochenen Säure ist, aus dem Zinksalze derselben erhalten, welches sich in dem Rückstande findet, der nach dem Abdestilliren der

drei oben beschriebenen Aether bleibt. Die aus diesem Zinksalze dargestellte *Amylhydroxalsäure* ist nur wenig löslich in Wasser, aus welcher Lösung sie jedoch in prächtigen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 60,5° schmelzen, aber dann selbst bei gewöhnlichen Temperaturen eine Zeit lang flüssig bleiben; sie fühlen sich sehr fettig an, und sind leicht löslich in Alkohol und in Aether. Ihre Analyse ergab eine der Formel $C_7H_{14}O_3$ oder $\begin{cases}CAmHHo\\COHo\end{cases}$ entsprechende Zusammensetzung.

I. 0,1921 Grm. gaben 0,4002 CO_2 und 0,1702 H_2O.
II. 0,1770 „ „ 0,3734 „ „ 0,1556 „

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_7	84	57,53	56,82	57,67
H_{14}	14	9,59	9,84	9,77
O_3	48	32,88	—	—
	146	100,00.		

Das Baryumsalz dieser Säure krystallisirt in breiten schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die dem Paraffin ähnlich sehen und mäfsig löslich in Wasser sind; der Baryumgehalt wurde der eben angeführten Formel $C_{14}H_{26}Ba''O_6$ entsprechend gefunden.

0,3765 Grm. gaben 0,2027 $BaSO_4$, entsprechend 31,66 pC. Ba. Nach der angegebenen Formel berechnen sich 32,08 pC. Ba.

Auch ein Kupfersalz wurde dargestellt; es scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen hellblauen Blättchen aus, und ist nur sehr wenig löslich in Wasser. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{14}H_{26}Cu''O_6$ oder $\begin{cases}CAmHHo\\COO\\COO\\CAmHHo\end{cases}Cu''$

0,2341 Grm. gaben 0,4045 CO_2, 0,1561 H_2O und 0,0528 CuO.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	47,52	47,13
H_{26}	26	7,36	7,41
Cu	63,5	17,95	18,01
O_6	96	27,17	27,45
	353,5	100,00	100,00.

Die Säure des zweiten Aethers, die *äthylirte Amylhydroxalsäure*, wird durch Zersetzung des äthylirten amylhydroxalsauren Aethyls mittelst alkoholischer Kalilösung dargestellt. Die Säure wird dann mittelst überschüssiger Schwefelsäure frei gemacht und kann aus dem Gemische mittelst Aether ausgezogen werden. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt die Säure als ein dickes Oel zurück, welches allmälig zu einer krystallinischen Masse erstarrt; doch ergab sich die letztere nicht als geeignet für eine Bestimmung des Schmelzpunktes. — Das Baryum- und das Silbersalz dieser Säure wurden dargestellt; sie sind beide löslich in Wasser. Die Zusammensetzung des Baryumsalzes ergab sich entsprechend der Formel $C_{18}H_{34}Ba''O_6$ oder $\left\{\begin{matrix}CAmHAe\,o\\COO\\COO\\CAmHAe\,o\end{matrix}\right.Ba''$ und die des Silbersalzes entsprechend der Formel $C_9H_{17}AgO_3$ oder $\left\{\begin{matrix}CAmHAe\,o\\COAg\,o\end{matrix}\right.$.

0,1331 Grm. des Barytsalzes gaben, mittelst Schwefelsäure zersetzt, 0,0660 $BaSO_4$, entsprechend 29,15 pC. Baryum; es berechnen sich 28,41 pC.

0,1891 Grm. des Silbersalzes gaben durch Glühen 0,0722 Ag, entsprechend 38,18 pC. Silber; es berechnen sich 38,43 pC.

Die Säure des dritten Aethers, die *Diamyloxalsäure*, wird am Besten durch Zersetzung des Aethers mittelst siedenden Barytwassers dargestellt. Nach Beseitigung des überschüssigen Baryts in gewöhnlicher Weise krystallisirt das

diamyloxalsaure Baryum bei dem Verdunsten seiner Lösung in kleinen elastischen Nadeln, welche getrocknet wie Wolle aussehen. Dieses Salz ist ziemlich löslich in heifsem Wasser, aber nur wenig in kaltem. Der Baryumgehalt ergab sich in zwei Bestimmungen der Formel $C_{24}H_{46}Ba''O_6$ oder $\begin{cases} CAm_2Ho \\ COO \\ COO \\ CAm_2Ho \end{cases} Ba''$ entsprechend.

I. 0,2139 Grm. des Salzes gaben 0,0875 $BaSO_4$.
II. 0,2155 „ „ „ „ 0,0771 $BaCO_3$.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Baryum	24,16	24,11	24,88.

Wird das diamyloxalsaure Baryum in heifsem verdünntem Alkohol gelöst und überschüssige Schwefelsäure zugesetzt, so enthält die filtrirte Flüssigkeit Diamyloxalsäure in Lösung. Bei dem Erhitzen auf einem Wasserbad verdampft der Alkohol allmälig und in der heifsen Lösung krystallisirt die Diamyloxalsäure als ein schönes Netzwerk glänzender seideartiger Fasern, welche, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet, eine der Formel $C_{12}H_{24}O_3 = \begin{cases} CAm_2Ho \\ COHo \end{cases}$ entsprechende Zusammensetzung ergaben.

0,1090 Grm. gaben 0,2658 CO_2 und 0,1108 H_2O,

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	66,66	66,51
H_{24}	24	11,11	11,24
O_3	48	22,23	22,25
	216	100,00.	

Die Diamyloxalsäure bildet farblose seideartige Fasern, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether sind. Diese Säure ist bemerkenswerth wegen ihres hohen Schmelzpunktes, 122°, welcher höher liegt als der irgend einer anderen Säure aus dieser Reihe. Ihr Schmelzpunkt ist

ein ganz scharf bestimmter, und bei einer sehr geringen Temperaturerniedrigung erstarrt sie sofort. Stärker erhitzt sublimirt sie und verdichtet sie sich an einem kalten Körper zu weifsen krystallinischen, dem Schnee ähnlichen Flocken.

Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Aethyljodür und oxalsaurem Amyl.

Aequivalente Mengen von oxalsaurem Amyl und Aethyljodür wurden bei 50 bis 60° mit einem Ueberschusse von granulirtem Zink einige Tage lang digerirt. Die Einwirkung ging äufserst träge vor sich und war selbst nach Verlauf einer Woche noch nicht vollendet. Als die Masse dann mit Wasser gemischt und der Destillation unterworfen wurde, ging eine ölige Flüssigkeit über, welche durch Rectification schliefslich zu Amylalkohol und einer ätherartigen Flüssigkeit zerlegt wurde. Die letztere ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

I. 0,2508 Grm. gaben 0,5999 CO_2 und 0,2475 H_2O.

II. 0,3299 „ „ 0,7850 „ „ 0,3237 „

Diese Zahlen entsprechen sehr nahe den nach der Formel des diäthoxalsauren Amyls $C_{11}H_{22}O_3$ oder $\left\{\begin{matrix}CAe_2Ho\\COAmo\end{matrix}\right.$ sich berechnenden :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	65,34	65,23	64,90
H_{22}	22	10,89	10,96	10,90
O_3	48	23,77	—	—
	202	100,00.		

Die zwei auf einander folgenden Einwirkungen, welche das diäthoxalsaure Amyl entstehen lassen, werden ausgedrückt durch die Gleichungen :

$$\left|\begin{matrix}COAm\,o\\COAm\,o\end{matrix}\right. + Zn_4 + AeJ = \left|\begin{matrix}CAe_2(OZn''Ae)\\COAm\,o\end{matrix}\right. + Zn''AeAm\,o + 2ZnJ_2;$$

Oxals. Amyl — Zinkmonäthyldiäth-oxals. Amyl — Zinkäthylo-amylat

$$\left|\begin{matrix}CAe_2(OZn''Ae)\\COAm\,o\end{matrix}\right. + 2H_2O = \left|\begin{matrix}CAe_2Ho\\COAm\,o\end{matrix}\right. + AeH + Zn''Ho_2.$$

Zinkmonäthyldiäth-oxals. Amyl — Diäthoxal-saures Amyl — Zinkhydrat.

Das *diäthoxalsaure Amyl* ist eine farblose, durchsichtige, etwas ölige Flüssigkeit, welche angenehm und etwas amylartig riecht. Es ist unlöslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und mit Aether. Sein specifisches Gewicht ist = 0,93227 bei 13°. Es siedet constant bei 225°. Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab die folgenden Resultate :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1999 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	49,8 CC.
Temperatur des Bades	246°
Barometerstand	752 MM.
Differenz der Quecksilberstände auſserhalb und innerhalb der Röhre	104 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	14,24 MM.

Aus diesen Daten ergiebt sich die Dampfdichte zu 6,74; die nach der obigen Formel theoretisch berechnete ist 6,97.

Das diäthoxalsaure Amyl ist isomer mit dem oben beschriebenen äthylirten amylhydroxalsauren Aethyl. Auf was diese Isomerie beruht, ersieht man mit Einem Blick aus den folgenden rationellen Formeln der beiden Verbindungen :

Aethylirtes amylhydroxalsaures Aethyl $\left|\begin{matrix}CAmHAe\,o\\COAe\,o\end{matrix}\right.$

Diäthoxalsaures Amyl . . . . . $\left|\begin{matrix}CAe_2H\,o\\COAm\,o\end{matrix}\right.$

Die specifischen Gewichte für den flüssigen Zustand und die Siedepunkte dieser beiden isomeren Substanzen sind fast genau übereinstimmend :

	Siedep.	Spec. Gew.
äthylirtes amylhydroxalsaures Aethyl	224-225°	0,9399 bei 13°
diäthoxalsaures Amyl	225°	0,9322 bei 13°.

Beide Körper unterscheiden sich jedoch darin, welche Producte sie bei der Zersetzung durch Alkalien geben; das äthylirte amylhydroxalsaure Aethyl giebt Aethylalkohol und ein Salz der äthylirten Amylhydroxalsäure, während das diäthoxalsaure Amyl Amylalkohol und ein Salz der Diäthoxalsäure giebt.

Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Amyl.

Werden äquivalente Mengen von Amyljodür und oxalsaurem Amyl mit Zink gelinde erwärmt, so tritt bald eine lebhafte Einwirkung ein. Nach der Entwickelung von viel Amylwasserstoff und Amylen erstarrt das Ganze zu einer gummiartigen Masse, die bei der Destillation mit Wasser eine ölige Flüssigkeit giebt, welche der bei Anwendung von oxalsaurem Aethyl erhaltenen ähnlich ist. Wir haben allen Grund zu glauben, dafs hier dieselbe Reihe von Aethern gebildet wird, wie die als bei der Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Aethyl entstehend (S. 3 ff.) beschriebene ist, mit dem Unterschiede, dafs sie nicht Aethyläther sondern Amyläther sind. Dieser Umstand macht jedoch die Scheidung dieser Aether von einander sehr schwierig, und wir haben defshalb diese Einwirkung verhältnifsmäfsig weniger eingehend untersucht. Zwei von diesen Aethern wurden indessen für sich aufgesammelt. Der eine, bei etwa 280 bis 290° siedende ergab eine der des *diamyloxalsauren Amyls* $C_{17}H_{34}O_3$ oder $\left\{\begin{matrix}CAm_2Ho\\COAmo\end{matrix}\right.$ sich nähernde Zusammensetzung :

I. 0,1734 Grm. gaben 0,4495 CO_2 und 0,1781 H_2O.
II. 0,1990 „ „ 0,5187 „ „ 0,2068 „

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{17}	204	71,33	71,00	71,08
H_{34}	34	11,88	11,41	11,54
O_8	48	16,79	—	—
	286	100,00.		

Diese Verbindung wird ohne Zweifel gebildet durch die beiden auf einander folgenden Einwirkungen :

$$\left\{\begin{matrix}COAmo\\COAmo\end{matrix}\right. + Zn_4 + 4\,AmJ = \left\{\begin{matrix}CAm_2(OZn''Am)\\COAmo\end{matrix}\right. + Zn''AmAmo + 2Zn''J_2;$$

Oxals. Amyl — Zinkmonamyldiamyloxals. Amyl — Zinkamylamylat

$$\left\{\begin{matrix}CAm_2(OZn''Am)\\COAmo\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = \left\{\begin{matrix}CAm_2Ho\\COAmo\end{matrix}\right. + AmH + Zn''Ho_2.$$

Zinkmonamyldiamyloxals. Aethyl — Diamyloxals. Amyl — Amylwasserstoff

Die zweite der beiden eben erwähnten Aetherarten siedete zwischen 215 und 220°; sie wurde mittelst alkoholischer Kalilösung zersetzt; das so erhaltene Kaliumsalz gab nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure an Aether eine ölige Säure ab, welche den characteristischen Geruch der Capronsäure besafs. Nach dem Kochen dieser Säure mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Silber gab das Filtrat prächtige perlmutterglänzende Tafeln eines Silbersalzes, das in Wasser wenig löslich war, durch Licht nur wenig verändert wurde und überhaupt die Eigenschaften des normalen capronsauren Silbers besafs und von dem kürzlich von uns beschriebenen isomeren diäthylessigsauren Silber *) bestimmt verschieden war. Seine Zusammensetzung entsprach sehr nahe der nach der Formel des capronsauren Silbers $C_6H_{11}AgO_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CBuH_2\\COAgo\end{matrix}\right.$ oder CAmOAgo sich berechnenden :

0,1517 Grm. gaben 0,1776 CO_2, 0,0685 H_2O und 0,0729 Ag.

*) Diese Annalen CXXXVIII, 223.

	berechnet		gefunden
C_6	72	32,29	32,02
H_{11}	11	4,93	5,02
Ag	108	48,48	48,06
O_2	32	14,35	—
	223	100,00.	

Leider haben wir den Aether, aus welchem diese Capronsäure erhalten wurde, nicht der Analyse unterworfen; doch kann es kaum zweifelhaft sein, dafs er capronsaures Amyl war. Sein Siedepunkt war 215–220°. Der Siedepunkt des capronsauren Amyls ist nicht bekannt; aber das capronsaure Aethyl siedet nach Fehling bei 162°, und wenn wir hiervon ausgehen berechnet sich nach der von Kopp entdeckten Gesetzmäfsigkeit der Siedepunkt des capronsauren Amyls zu 216°, was mit der von uns beobachteten Siedetemperatur stimmt.

Es ist somit klar, dafs die drei Abänderungen in der Einwirkung von Zinkamyl auf oxalsaures Aethyl, wie sie als Amylhydroxalsäure, äthylirte Amylhydroxalsäure und Diamyloxalsäure entstehen lassend beschrieben wurden, die Fruchtbarkeit dieser Reaction noch nicht erschöpfen; und die eben beschriebene Bildung von Capronsäure zeigt, dafs die Einwirkung dieser Substanzen auf einander noch einer vierten Abänderung fähig ist, bei welcher sich das Molecul des oxalsauren Amyls in die zwei in seine Zusammensetzung eingehenden Atome Amyloxatyl (COAmo) spaltet, welche sich dann mit Amyl zu capronsaurem Amyl vereinigen:

$$\left\{\begin{matrix}COAmo\\COAmo\end{matrix}\right. + Am_2 = 2\,CAmOAmo \text{ oder } 2\left\{\begin{matrix}CBuH_2\\COAmo\end{matrix}\right.$$

Oxals. Amyl — Caprons. Amyl

Wo[illegible]r das Amyl bei dieser Einwirkung kam, ist nicht schwer zu finden; denn, wie oben angegeben wurde, entwickelten sich Ströme seiner gewöhnlichen Umwandlungs-

producte (Amylwasserstoff und Amylen) während der Operation; es war in der That klar, dafs nicht unbeträchtliche Mengen Zink und Amyljodür sich zu Jodzink und Amyl umsetzten, von welchem letzteren ein beträchtlicher Theil wie gewöhnlich im Moment der Ausscheidung zu Amylwasserstoff und Amylen umgewandelt wurde :

$$2\,AmJ + Zn'' = Zn''J_2 + Am_2.$$

Da uns diese Reaction erst bei dem Abschlusse der vorliegenden Untersuchung vorkam, so konnten wir noch nicht feststellen, ob sie eine allgemein stattfindende ist oder nicht. Allerdings haben wir bei keiner der von uns vorher beschriebenen Reactionen, bei welchen Zink und die Jodverbindungen von Alkoholradicalen angewendet wurden, die Bildung der Aether fetter Säuren beobachtet; aber da sie bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen sieden, hätten sie wohl auch übersehen worden sein können. Wir betrachten indessen diese Reaction als eine so wichtige, dafs wir sofort versuchen werden festzustellen, ob sie in den anderen homologen Fällen statthat oder nicht : ob sie bei Anwendung von Methyljodür essigsaures Aethyl und bei Anwendung von Aethyljodür propionsaures Aethyl entstehen läfst.

Wir haben bereits ausgesprochen, dafs die Constitution der Säuren der Milchsäure-Reihe der Gegenstand fruchtbarer Discussionen unter den Chemikern war. Weit auseinandergehende Ansichten wurden da aufgestellt; Einige legten der Milchsäure die Formel $C_6H_{12}O_6$ bei und betrachteten sie als zweibasisch; einige reducirten diese Formel auf $C_3H_6O_3$ unter Beibehaltung der Ansicht, dafs diese Säure eine zweibasische sei; wieder andere betrachteten sie, unter Beilegung der einfacheren Formel, als einbasisch. Dieser Widerstreit der

Ansichten hinsichtlich der Constitution einer Säure, die in so naher Beziehung zu mehreren der wichtigsten Familien organischer Verbindungen steht, reizte zu zahlreichen und äufserst wichtigen Untersuchungen, welche schätzbares Licht nicht nur auf die Structur der Glieder der Milchsäure-Reihe selbst, sondern auch auf die der Glieder von Familien organischer Verbindungen, welche zu jener Reihe in Beziehungen stehen, geworfen haben.

Unter den experimentalen Arbeiten, welche zur Aufklärung dieses Gegenstandes beitrugen, haben wir hier namentlich auf die von Wurtz und Friedel*), Ulrich**), Strecker***), Brüning†), Perkin und Duppa††) hinzuweisen. Ferner haben Wurtz, Perkin, Kekulé und namentlich Kolbe durch ihre scharfsinnigen theoretischen Betrachtungen wesentlich zur Ergänzung der directen Untersuchungen beigetragen.

Unglücklicherweise waren diese Untersuchungen und Discussionen, dem gröfseren Theil ihrer Ausdehnung nach, auf zwei Glieder der Reihe, nämlich Milchsäure und Glycolsäure, beschränkt, und dieser Umstand mufste die Basis verhältnifsmäfsig schmal sein lassen, auf welche rein theoretische Speculationen aufgebaut werden sollten. Wir geben uns defshalb der Hoffnung hin, dafs unter Zuziehung der von uns beschriebenen zahlreichen neuen Glieder dieser Reihe und unter Benutzung des Lichtes, welches auf sie durch die synthetische Bildung derselben geworfen wird, wir eine Stufe

---

*) Diese Annalen CXIX, 369.

**) Daselbst CIX, 271.

***) Daselbst XCI, 352.

†) Daselbst CIV, 191.

††) Daselbst CVIII, 113.

weiter in dieser Untersuchung gekommen sind, von wo aus ein weiter gehender Ueberblick möglich ist.

Bevor wir jedoch das uns so eröffnete Gebiet zu überblicken suchen, müssen wir zunächst besondere Beachtung einem negativen oder chlorylen organischen Radicale zuwenden, welches zu den von uns beschriebenen Verbindungen in engster Beziehung steht.

Das Radical Oxatyl.

Ein Blick auf die im Vorhergehenden und im Folgenden enthaltenen Formeln der Säuren der Milchsäure-Reihe zeigt, dafs bei allen Abänderungen in dem Milchsäure-Typus, welche die unten aufgeführten Säuren entstehen lassen, die Gruppe COHo ungeändert bleibt. Wir haben auch gezeigt, dafs dieselbe Gruppe durch die Essigsäure-Reihe und durch die Acrylsäure-Reihe hindurch unversehrt dasteht; in der That ist es diese Gruppe, welche einer organischen Verbindung den Charakter als Säure aufdrückt. Wir glauben defshalb, dafs sie auf die Betrachtung als zusammengesetztes Radical mindestens eben so viel Anspruch machen kann als irgend eine der anderen Gruppen von Elementen, welchen man diese Benennung hat zukommen lassen; und Butlerow hat auch bereits vorgeschlagen, sie so zu betrachten.

Wir bringen für dieses Radical die Bezeichnung *Oxatyl* *) in Vorschlag, welches Wort zugleich an das Vermögen, den Character als Säure zu verleihen, und an die Beziehung zur Oxalsäure erinnert, welche das Molecul dieses Radicals im freien Zustand, $\left\{\begin{matrix}COHo\\COHo\end{matrix}\right.$, ist. Wir haben nämlich auch experimental bewiesen, dafs bei der Einwirkung von Amyl

*) *Oxalyl* würde offenbar die geeignetste Benennung für dieses Radical sein, wäre jenes Wort nicht bereits zur Bezeichnung der beiden Verbindungen CO und C_2O_3 angewendet worden.

im Entstehungszustand auf oxalsaures Aethyl das letztere zu capronsaurem Aethyl umgewandelt wird :

$$\begin{matrix}\{COAeo\\COAeo\end{matrix} + \begin{matrix}\{CBuH_2\\CBuH_2\end{matrix} = 2\begin{matrix}\{CBuH_2\\COAeo\end{matrix}$$

Oxals. Aethyl — Amyl — caprons. Aethyl.

Das Oxatyl ist dem Cyan nahe verwandt, und diese beiden Radicale gehen in einer Menge von Reactionen gegenseitig in einander über; hierauf beruht einerseits die Bildung von Cyanverbindungen aus den Ammoniumsalzen der fetten Säuren, und andererseits die Synthese von Säuren aus gewissen Cyanverbindungen — eine Reaction, welche Kolbe und Frankland *) zuerst kennen lehrten, und welche in der letzteren Zeit in den Händen von Maxwell Simpson **) und von Kolbe ***) und Hugo Müller †) so prächtige Resultate ergeben hat.

Cyan : $\begin{matrix}\{CN'''\\CN'''\end{matrix}$; Oxatyl : $\begin{matrix}\{COHo\\COHo\end{matrix}$.

Die Untersuchungen dieser Chemiker beweisen, dafs die Einführung von Cyan in eine organische Verbindung und die nachherige Umwandlung desselben zu Oxatyl diese Verbindung zu einer Säure werden läfst, oder, wenn diese Verbindung bereits eine Säure ist, die Basicität derselben um je Eine Einheit für jedes so hinein gebrachte Atom Oxatyl vergröfsert, welches Resultat ganz unabhängig davon zu sein scheint, wo das Oxatyl in der Verbindung steht.

Das Atom Oxatyl läfst sich, wie die oben gegebene Molecularformel zeigt, betrachten als Methyl CH_3, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff und das dritte Atom Wasserstoff durch Hydroxyl Ho ersetzt sind. Diese

*) Diese Annalen LXV, 288.

**) Daselbst CXVIII, 373; CXXVIII, 351; CXXXVI, 272.

***) Daselbst CXXXI, 348.

†) Daselbst CXXXI, 350.

Gruppe abgesondert zu schreiben, giebt den Formeln der meisten grofsen Familien organischer Verbindungen eine Einfachheit, welche bisher unerreichbar war, wenn man nicht ihre atomistische Constitution ignoriren wollte. Der Uebergang aus einer solchen Familie in eine andere wird einfach zu einer Substitution des im Oxatyl enthaltenen Hydroxyls durch andere, einfache oder zusammengesetzte Radicale. Wird es z. B. durch das Hyperoxyd eines Metalls ersetzt, so wird die Säure, in welcher das Oxatyl ein Bestandtheil ist, zu einem Salz umgewandelt :

Essigsaures Natrium $\left|\begin{matrix}CH_3\\CONa\,o\end{matrix}\right.$

Essigsaures Baryum $\left|\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right.$ $Ba\,o''$ $\left|\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.$

Bernsteinsaures Natrium $C_2H_4\begin{matrix}CONa\,o\\CONa\,o\end{matrix}$

Bernsteinsaures Baryum $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}Ba\,o''.$

Wird das Hydroxyl durch Methoxyl, Aethoxyl u. s. w. ersetzt, so bildet sich ein ätherartiges Salz; z. B. :

Essigsaures Aethyl $\left|\begin{matrix}CH_3\\COAe\,o\end{matrix}\right.$

Bernsteinsaures Aethyl $C_2H_4\begin{matrix}COAe\,o\\COAe\,o\end{matrix}$

Citronsaures Aethyl $\left|\begin{matrix}CHH\,o(COAe\,o)\\CH(COAe\,o)\\CH_2(COAe\,o)\end{matrix}\right.$

Wird das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht ein Aldehyd oder eine aldehydartige Säure :

Aldehyd $\left|\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right.$

Glyoxalsäure $\left|\begin{matrix}COH\\COH\,o\end{matrix}\right.$

Glyoxal $\left|\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}\right.$

Und wenn ein basiles monovalentes Radical an die Stelle des Hydroxyls tritt, entsteht ein Keton :

Aceton $\begin{cases}CH_3\\COMe\end{cases}$.

Wird das Hydroxyl durch Chlor, Brom u. s. w. ersetzt, so resultirt eine Haloïdverbindung des s. g. Säureradicals :

Acetylchlorid $\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases}$

Succinylchlorid $C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$.

Wird das Hydroxyl durch Sauerstoff ersetzt, so wird ein Anhydrid gebildet :

Essigsäure-Anhydrid $\begin{cases}CH_3\\CO\\CO\\CH_3\end{cases}O$

Bernsteinsäure-Anhydrid $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$.

Und endlich giebt die Ersetzung des Hydroxyls durch Amid ein Amid oder eine Amidsäure :

Acetamid $\begin{cases}CH_3\\CO(NH_2)\end{cases}$

Succinaminsäure $C_2H_4\begin{matrix}CO(NH_2)\\COHo\end{matrix}$

Succinamid $C_2H_4\begin{matrix}CO(NH_2)\\CO(NH_2)\end{matrix}$.

Es könnte der Einwurf erhoben werden, dafs die Gruppe von Elementen, welche hier als ein Radical betrachtet wird, einer der fundamentalsten Eigenthümlichkeiten eines Radicals entbehre, sofern sie zu Umwandlungen äufserst geneigt sei; aber diese characteristische Eigenthümlichkeit kommt den gewöhnlich angenommenen Radicalen in sehr verschiedenem Grade zu, und selbst das Methyl, welches sie gewifs in der markirtesten Weise besitzt, läfst leicht die Ersetzung eines Theils seines Wasserstoffs einerseits durch Chlor oder Brom und andererseits durch Natrium zu.

Alle zusammengesetzten Radicale sind lediglich conventionelle Gruppirungen von Elementen, in der Absicht, den Ausdruck chemischer Veränderungen zu vereinfachen; und von diesem Gesichtspunkt aus dürfen wir die Gruppe Oxatyl,

welche wirklich in die Constitution fast jeder organischen Säure eingeht, für eben so berechtigt zu der Beilegung einer besonderen Benennung halten, wie nur eines der am Allgemeinsten anerkannten Radicale. Die Zulassung jenes Radicals ermöglicht den folgenden sehr einfachen Ausdruck für das, die Basicität fast aller organischen Säuren beherrschende Gesetz :

Eine organische Säure, welche n Atome Oxatyl enthält, ist n-basisch.

Classification der Säuren der Milchsäure-Reihe.

Wir schlagen vor, alle Säuren der Milchsäure-Reihe, welche jetzt bekannt sind oder auf jetzt ersichtlichen Wegen erhalten werden können, in folgende acht Abtheilungen zu classificiren :

1) Normale Säuren;
2) Nebenreihe der normalen Säuren *);
3) Secundäre Säuren;
4) Nebenreihe der secundären Säuren;
5) Normale olefinehaltige Säuren **);
6) Nebenreihe der normalen olefinehaltigen Säuren;
7) Secundäre olefinehaltige Säuren;
8) Nebenreihe der secundären olefinehaltigen Säuren.

1) *Normale Säuren.* — Eine normale Säure aus der Milchsäure-Reihe läfst sich definiren als eine Säure, in welcher ein At. Kohlenstoff mit Oxatyl, Hydroxyl und mindestens 1 At. Wasserstoff vereinigt ist. Die allgemeine Formel dieser Säuren ist also :

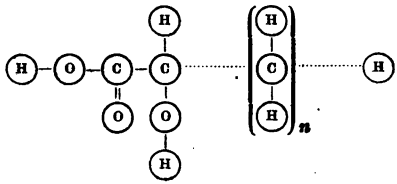
---

*) In der englischen Nomenclatur sind für die Nebenreihe der normalen Säuren, die der secundären Säuren u. s. w. die Bezeichnungen : *Etheric Normal Acids*, *Etheric Secondary Acids* u. s. w. vorgeschlagen.

**) Olefine : $(CH_2)_n$.

$$\begin{matrix}\overset{+}{C}RHHo\\COHo\end{matrix},$$

in welcher $\overset{+}{R}$ entweder Wasserstoff oder irgend ein monovalentes Alkoholradical ist; und die Zahl der in diese Abtheilung gehörenden Säuren von demselben Atomgewicht ist bestimmt durch die Anzahl isomerer Modificationen, derer das Alkoholradical fähig ist. So kann von den Säuren, welche 2, 3 oder 4 At. Kohlenstoff enthalten, nur je Eine in diese Abtheilung gehörige existiren, weil diese Säuren nicht ein in der Reihe der Alkoholradicale über dem Aethyl stehendes Glied enthalten können und das Aethyl einer isomeren Modification nicht fähig ist; aber für eine normale Säure, welche Propyl enthält, kann innerhalb dieser Abtheilung eine isomere existiren, sofern in der einen Säure Propyl $CAeH_2$ und in der anderen Isopropyl CMe_2H enthalten sein kann. Für Säuren aus dieser Abtheilung, welche nur normale Alkoholradicale enthalten, kann die folgende allgemeine graphische Formel gegeben werden:

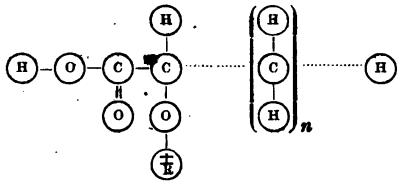


Bei der Glycolsäure ist $n = 0$.

Im Folgenden sind die jetzt bekannten Säuren, welche in diese Abtheilung gehören, zusammengestellt:

Glycolsäure	$\begin{matrix}CH_2Ho\\COHo\end{matrix}$
Milchsäure	$\begin{matrix}CMeHHo\\COHo\end{matrix}$
Oxybuttersäure	$\begin{matrix}CAeHHo\\COHo\end{matrix}$
Oxyvaleriansäure (Valerolactinsäure)	$\begin{matrix}CPrHHo\\COHo\end{matrix}$
Leucinsäure	$\begin{matrix}CBuHHo\\COHo\end{matrix}$

2) Nebenreihe der normalen Säuren. — Eine hierher gehörige Säure aus der Milchsäure-Reihe ist wie eine normale Säure constituirt, enthält aber ein monovalentes organisches Radical — ein chloryles oder ein basyles — an der Stelle von Wasserstoff in dem *nicht zu dem Oxatyl gehörigen* Hydroxyl. Die allgemeine Formel solcher Säuren ist also (in der graphischen Formel kann n wiederum = 0 sein):



oder $\left\{\begin{matrix}\overset{+}{C}R\overset{+}{H}\overset{+}{R}o\\ COHo\end{matrix}\right.$.

Die Zahl der möglichen Fälle von Isomerie, welche in diese Abtheilung gehören, ist sehr grofs; denn zu denjenigen, deren die normalen Säuren bei Gehalt an $\overset{+}{R}$ von demselben Werthe fähig sind, mufs noch eine Menge von anderen in Folge der ausgleichenden Combination von $\overset{+}{R}$ und $\overset{\pm}{R}$ hinzukommen. Das niedrigste Glied in dieser Abtheilung, die Methylglycolsäure (welche mit der Milchsäure isomer ist), ist das einzige, für welches innerhalb derselben eine isomere Modification nicht möglich ist.

Die folgenden Beispiele werden dazu dienen, die Constitution der in diese Abtheilung gehörenden Säuren zu verdeutlichen:

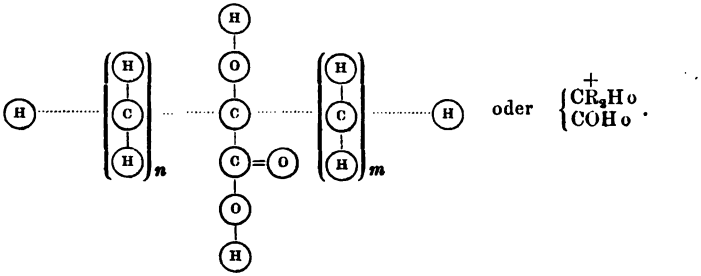
Methylglycolsäure	$\left\{\begin{matrix}CH_2Meo\\ COHo\end{matrix}\right.$
Aethyllactinsäure	$\left\{\begin{matrix}CMeHAeo\\ COHo\end{matrix}\right.$
Acetolactinsäure	$\left\{\begin{matrix}CMeHAco\ ^*)\\ COHo\end{matrix}\right.$.

3) Secundäre Säuren. — Eine secundäre Säure aus der Milchsäure-Reihe ist eine solche, in welcher 1 Atom Kohlen-

---

*) Aco = Acetylhyperoxyd $C_2H_3O_2$.

stoff mit Oxatyl, Hydroxyl und *zwei* Atomen eines Alkoholradicals vereinigt ist. Die allgemeine Formel dieser Säuren ist:



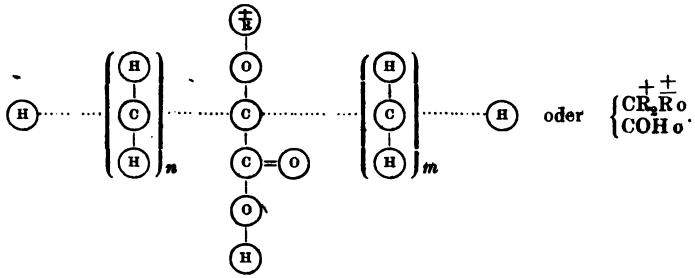
In der graphischen Formel können die Werthe von n und von m verschieden sein; aber beide sind immer positive ganze Zahlen, und niemals $= 0$. In der symbolischen Formel mufs $\overset{+}{R}$ ein monovalentes Alkoholradical sein. Alle bekannten Glieder dieser Abtheilung haben wir beschrieben. Die folgenden Beispiele werden die Constitution der hierher gehörigen Säuren verdeutlichen:

Dimethoxalsäure	$\begin{cases} CMe_2Ho \\ COHo \end{cases}$
Aethomethoxalsäure	$\begin{cases} CAeMeHo \\ COHo \end{cases}$
Diäthoxalsäure	$\begin{cases} CAe_2Ho \\ COHo \end{cases}$

Die Anzahl der in diese Abtheilung gehörenden Säuren, welchen dasselbe Atomgewicht zukommt, ist bestimmt erstlich durch die sich ausgleichende Combination der beiden Alkoholradicale, und zweitens durch die Anzahl der möglichen Isomeren desselben Radicals. Nur die zwei niedrigsten Glieder der Reihe können auf keinen der eben angegebenen Gründe hin isomere Modificationen haben.

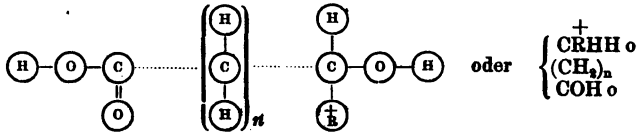
4) Nebenreihe der secundären Säuren. — Diese Säuren stehen in derselben Beziehung zu den secundären Säuren, wie die in die Nebenreihe der normalen Säuren gehörenden zu den normalen Säuren; sie enthalten also ein monovalentes organisches Radical an der Stelle von Wasserstoff in dem

nicht zu dem Oxatyl gehörigen Hydroxyl. Die allgemeine Formel dieser Säuren ist also :



Wir haben Säuren erhalten, welche in diese Abtheilung gehören, und hoffen sie bald zu beschreiben.

5) *Normale olefinehaltige Säuren.* — Die in diese Abtheilung der Milchsäure-Reihe gehörigen Säuren sind solche, in welchen das mit Oxatyl vereinigte Kohlenstoffatom *nicht* mit Hydroxyl verbunden ist, und in welchen das mit Hydroxyl vereinigte Kohlenstoffatom mit nicht weniger als 1 At. Wasserstoff verbunden ist. Die allgemeine graphische und die symbolische Formel für diese Säuren ist :



In beiden Formeln mufs n eine positive ganze Zahl sein, welche nicht $= 0$ sein kann; aber $\overset{+}{R}$ kann entweder Wasserstoff oder ein monovalentes Alkoholradical sein. Die in diesen Säuren enthaltenen Olefine können in die Aethylen- oder in die Aethyliden-Reihe gehören.

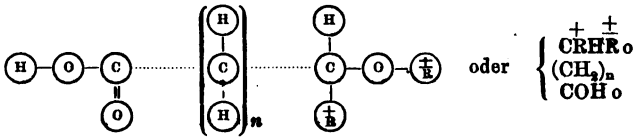
Nur folgende Säuren sind als in diese Abtheilung gehörige jetzt bekannt :

Paramilchsäure . . . $\begin{cases} CH_2Ho \\ CH_2 \\ COHo \end{cases}$

Paraleucinsäure . . . $\begin{cases} CH_2Ho \\ C_4H_8 \\ COHo \end{cases}$

Als Paraleucinsäure bezeichnen wir die Säure, welche Lippmann *) durch die Einwirkung von Phosgengas auf Amylen erhielt. Dieser Körper ist noch nicht vollständig untersucht; Lippmann betrachtet ihn als identisch mit Leucinsäure, aber da er durch eine ganz homologe Reaction hervorgebracht wird, wie die bei welcher Paramilchsäure gebildet wird, so glauben wir, dafs er durch eben so geringe Verschiedenheiten sich von der Leucinsäure unterscheidet, wie die Paramilchsäure von der Milchsäure. Die Zahl der möglichen Fälle von Isomerie wird in dieser Abtheilung offenbar abhängen erstlich auf der ausgleichenden Combination von $\overset{+}{R}$ und $(CH_2)_n$, zweitens davon, wie viel isomerer Modificationen $\overset{+}{R}$ fähig ist, und drittens, in wie viel isomeren Modificationen $(CH_2)_n$ existirt.

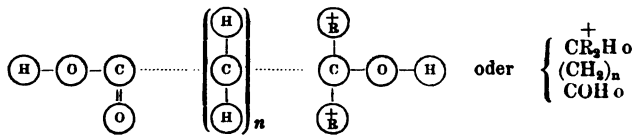
6) Nebenreihe der normalen olefinehaltigen Säuren. — Die hierher gehörigen Säuren sind nur in der Beziehung von den normalen olefinehaltigen Säuren verschieden constituirt, dafs in den ersteren der Wasserstoff in dem nicht zum Oxatyl gehörenden Hydroxyl durch ein, positives oder negatives, organisches Radical ersetzt ist; ihre allgemeine Formel ist also :



Wie in der fünften Abtheilung mufs auch hier n eine positive ganze Zahl sein und kann es nicht $= 0$ sein, während $\overset{+}{R}$ Wasserstoff oder ein monovalentes Alkoholradical sein kann; aber $\overset{+}{R}$ mufs ein monovalentes zusammengesetztes Radical, ein Säure- oder ein Alkoholradical, sein.

*) Diese Annalen CXXIX, 81.

7) Secundäre olefinehaltige Säuren. — Eine hierher gehörige Säure aus der Milchsäure-Reihe ist eine solche, in welcher das mit Oxatyl vereinigte Kohlenstoffatom *nicht* mit Hydroxyl verbunden ist, und in welcher das mit Hydroxyl vereinigte Kohlenstoffatom auch mit zwei monovalenten Alkoholradicalen verbunden ist, wie die folgenden Formeln diefs verdeutlichen:



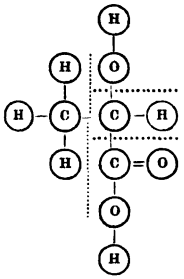
In diesen beiden Formeln mufs n eine positive ganze Zahl und kann es nicht $= 0$ sein, und $\overset{+}{R}$ mufs ein monovalentes Alkoholradical sein.

8) Nebenreihe der secundären olefinehaltigen Säuren. — Die hierher gehörigen Säuren stehen zu den secundären olefinehaltigen Säuren in derselben Beziehung, wie die der sechsten zu denen der fünften Abtheilung. Kein der siebenten oder der achten Abtheilung zugehöriges Glied ist bis jetzt gebildet worden.

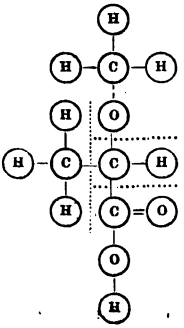
Isomerie in der Milchsäure-Reihe.

Die Säuren der Milchsäure-Reihe lassen sich definiren als Säuren, welche 1 At. Oxatyl enthalten, dessen Kohlenstoffatom durch seine vierte Verwandtschaftseinheit mit dem Kohlenstoffatom einer basylen Gruppe vereinigt ist, welche 1, und nur 1 At. Hydroxyl oder Hyperoxyd eines Alkohol- oder Säureradicals enthält. Die folgenden Beispiele, ausgedrückt in Crum-Brown's *) graphischer Schreibart der Formeln, werden diese Definition erläutern:

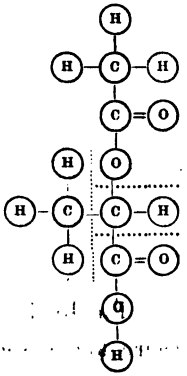
*) Edinburgh Phil. Trans. f. 1864, 707. Es ist sehr zu wünschen, dafs die Chemiker diese graphischen Formeln überall da anwen-



Milchsäure



Methyllactinsäure

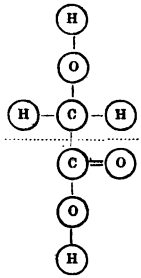


Acetolactinsäure.

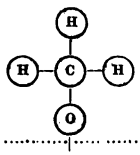
Die synthetische Untersuchung der Säuren dieser Reihe gewährt einen Einblick in zahlreiche und interessante Fälle von Isomerie, welche bis jetzt im besten Falle nur unvollkommene Erklärung fanden. Beginnen wir mit dem niedrigsten Gliede der Reihe, so haben wir für die Glycolsäure die Formel :

---

den, wo sie die Art auszudrücken wünschen, in welcher sie sich die Elemente einer chemischen Verbindung vereinigt denken. Es ist oft ungemein schwierig, aus symbolischen Formeln zu ersehen, welche Ansicht durch die Zusammenstellung der chemischen Symbole eigentlich ausgesprochen werden soll; bei der Anwendung graphischer Formeln kann eine solche Schwierigkeit nicht vorkommen, und wir glauben deſshalb, daſs die Anwendung solcher Formeln, wo es sich um den Ausdruck der Constitution handelt, beträchtliche Vortheile für die Klarheit und Bestimmtheit des Ausdrucks gewährt. Es ist kaum nöthig, Crum-Brown's Bemerkung zu wiederholen, daſs diese Formeln nur einen Ausdruck der chemischen und nicht der physikalischen Stellung der Atome geben sollen. Um eine Vergleichung der graphischen Formeln mit den symbolischen zu erleichtern, haben wir manchmal (so wie es oben geschehen) die ersteren mittelst punktirter Linien in die sie zusammensetzenden Radicale zerlegt. Diese Zerlegung hilft einerseits dem Auge bei dem Lesen der Formeln, aber andererseits weist sie auch sehr deutlich darauf hin, wie rein conventionell, mindestens in den meisten Fällen, der Character solcher Radicale ist.



Ein Blick auf diese Formel zeigt, dafs für die Glycolsäure keine isomere Modification existiren kann, aufser bei totaler Veränderung des Typus, *wenn nicht den einzelnen Verwandtschaftseinheiten eines Kohlenstoffatoms ein verschiedener Werth beigelegt wird.* Der unterhalb der punktirten Linie stehende Theil der Formel repräsentirt Oxatyl, welches, wie wir bereits gezeigt haben, keiner Aenderung fähig ist, ohne dafs der saure Character der Verbindung verloren ginge; es bleibt also nur der oberhalb der punktirten Linie stehende Theil der Formel, welcher der folgenden Abänderung fähig ist:



Die durch die so abgeänderte Formel repräsentirte Säure ist nicht mehr unter unserer Definition der Säuren der Milchsäure-Reihe einbegriffen. Sie ist Carbomethylsäure und unterscheidet sich wesentlich von der Glycolsäure und der Milchsäure-Reihe im Allgemeinen, sofern der Kohlenstoff ihres chlorylen Radicals, des Oxatyls, an den Kohlenstoff des basylen Radicals mittelst Sauerstoff geknüpft ist *).

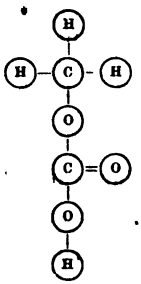
*) Mit dieser Vorstellung von der Constitution der Carbomethylsäure haben wir nur einen Schritt weiter zu gehen, um die Constitution

Da kein entscheidender Beweis dafür vorliegt, dafs die Homolactinsäure von der Glycolsäure verschieden ist, so sind Erfahrung und Theorie darüber in Uebereinstimmung, dafs die Formel $C_2H_4O_3$ nur Eine Säure der Milchsäure-Reihe repräsentirt.

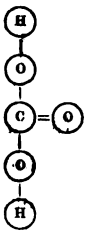
Gehen wir eine Stufe höher in dieser Reihe, so haben wir in der Formel der Milchsäure einen Ausdruck, welcher der drei folgenden Combinationen ohne Austreten aus dem Milchsäure-Typus fähig ist :

---

der Kohlensäure selbst und die anomale Basicität dieser Säure zu erkennen, denn wenn wir in dieser graphischen Formel für die Carbomethylsäure das Methyl durch Wasserstoff ersetzen, so haben wir :



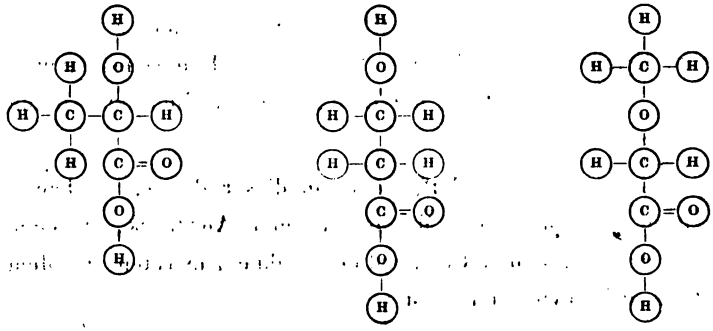
Carbomethylsäure.



Kohlensäure.

Es wird auf diese Weise klar, dafs unser Radical Oxatyl, wenn mit Hydroxyl vereinigt, hinreichend stark chloryl wirkt, um eine schwach zweibasische Säure zu bilden; aber sofern die Kohlensäure nicht in die Categorie der organischen Säuren gehört, giebt sie auch keine Ausnahme für das oben ausgesprochene Gesetz ab.

Nr. 1. Nr. 2. Nr. 3.



Oder symbolisch ausgedrückt :

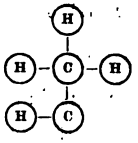
Nr. 1. $\begin{cases} CMeHHo \\ COHo \end{cases}$ Nr. 2. $\begin{cases} CH_2Ho \\ CH_2(COHo) \end{cases}$ oder $\begin{cases} CH_2Ho \\ CH_2 \\ COHo \end{cases}$ Nr. 3. $\begin{cases} CH_2Meo \\ COHo \end{cases}$.

Alle durch diese Formeln ausgedrückten Säuren sind bekannt. Die erste drückt die Constitution der Milchsäure aus, welche in die S. 26 f. besprochene Abtheilung der normalen Säuren $\left(\begin{cases} \overset{+}{C}RHHo \\ COHo \end{cases}\right)$ gehört; die zweite zeigt die Constitution der Paramilchsäure, während die dritte den Ausdruck für die Methylglycolsäure abgiebt. Der Beweis dafür, dafs die beiden ersten Säuren die hier für sie angegebene Constitution besitzen, wird durch die schönen, von Wislicenus *) und Lippmann **) ausgedachten Verfahren für die Darstellung derselben auf synthetischem Wege erbracht. Der erstere Chemiker hat namentlich gezeigt, dafs Aethylidencyanhydrat durch Kochen mit Kali zu

*) Diese Annalen CXXVIII, 1.

**) Daselbst CXXIX, 81. — Crum-Brown hat bereits diese Beziehung zwischen Milchsäure und Paramilchsäure hervorgehoben, wie auch die weiter unten für Aethylen gegebene Formel. Edinburgh Phil. Trans. f. 1864, p. 712.

einem milchsauren Salz umgewandelt wird, während Aethylencyanhydrat unter ähnlichen Umständen zu Paramilchsäure umgewandelt wird. Auch **Lippmann** hat gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Phosgengas auf Aethylen Paramilchsäure gebildet wird. Nun läfst die Bildungsweise des Aethylidens, oder vielmehr seiner Verbindungen, kaum einen Zweifel darüber, dafs dieser Körper, wenn für sich dargestellt, folgende atomistische Constitution haben würde:



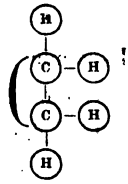
oder $\left|\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$:

es würde bestehen aus einem Atom Methyl, verbunden mit einem Atom Kohlenstoff, von dessen Verwandtschaftseinheiten zwei sich gegenseitig ausgleichen. Hiernach findet die Bildung von Aethylidendichlorid aus Aldehyd und Phosphorchlorid in folgender Weise statt:

$$\left|\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\right. + PCl_5 = \left|\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right. + POCl_3.$$

Aldehyd — Aethylidendichlorid

einfach also, indem der Sauerstoff in dem Aldehyd durch Chlor ersetzt wird. Und dann bleibt als einzige mögliche Formel für das Aethylen die folgende:



oder $\left|\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$.

Ist nun die Constitution des Aethylidens und des Aethylens so, wie sie hier gefunden wurde, so mufs das erstere eine Säure von der S. 36 unter Nr. 1 angegebenen Constitution, das letztere eine Säure von der unter Nr. 2 angegebenen Constitution entstehen lassen. Die wirklich von diesen

Körpern ausgehend dargestellten Säuren sind die Milchsäure und die Paramilchsäure; defshalb betrachten wir Nr. 1 als die Constitutionsformel der Milchsäure und Nr. 2 als die der Paramilchsäure, welche Schlufsfolgerung vollkommen mit allen den Reactionen in Einklang steht, bei welchen die Bildung dieser Säuren ausfindig gemacht werden kann. So haben wir für die Bildung der Milchsäure durch Oxydation des Propylglycols *) :

$$\begin{matrix}\{CMeHH\,o\\\{CH_2H\,o\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}\{CMeHH\,o\\\{COH\,o\end{matrix} + H_2O;$$

Propylglycol — Milchsäure

dann für die Bildung dieser Säure aus Aethylidencyanhydrat :

$$\begin{matrix}\{CH_3\\\{CHH\,o\,Cy\end{matrix} + KHO + H_2O = \begin{matrix}\{CH_3\\\{CHH\,o\,(COK\,o)\end{matrix} + NH_3.$$

Aethylidencyanhydrat — Milchs. Kalium.

Die in dieser Gleichung für milchsaures Kalium gegebene Formel ist von der früher gebrauchten nur anscheinend im Typus verschieden, denn :

$$\begin{matrix}\{CH_3\\\{CHH\,o\,(COK\,o)\end{matrix} = CMeHH\,o\,(COK\,o) = \begin{matrix}\{CMeHH\,o\\\{COK\,o\end{matrix}.$$

Bei der von Ulrich **) untersuchten interessanten Reaction, durch welche Chlorpropionsäure zu Milchsäure umgewandelt wird, haben wir folgende Umsetzung :

$$\begin{matrix}\{CMeHCl\\\{COH\,o\end{matrix} + 2\,KHo = \begin{matrix}\{CMeHH\,o\\\{COK\,o\end{matrix} + KCl + H_2O.$$

Chlorpropionsäure — Milchs. Kalium

Auch die Bildung von Lactaminsäure (Alanin), und die von Milchsäure aus der letzteren durch die Einwirkung von salpetriger Säure, dienen der hier dargelegten Betrachtungsweise offenbar zur Bestätigung :

$$\begin{matrix}\{CH_3\\\{CO(NH_4)\end{matrix} + \begin{matrix}C^{N'''}\\H\end{matrix} + H_2O + HCl = \begin{matrix}\{CMeH(NH_2)\\\{COH\,o\end{matrix} + NH_4Cl;$$

Aldehydammoniak — Cyanwasserstoffsäure — Lactaminsäure (Alanin)

*) Wurtz, diese Annalen CV, 205.

**) Diese Annalen CIX, 271.

$$\begin{matrix}\{CMeH(NH_2)\\\{COHo\end{matrix} + N''OHo = \begin{matrix}\{CMeHHo\\\{COHo\end{matrix} + H_2O + N_2.$$

Lactaminsäure (Alanin) — Salpetrige Säure — Milchsäure

Nicht die wenigst interessante unter den Reactionen, welche für die Erkenntnifs der Constitution der Milchsäure von Wichtigkeit sind, ist die vor Kurzem durch Wislicenus*) beschriebene Bildung dieser Säure durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Pyrotraubensäure:

$$\begin{matrix}\{CMeO\\\{COHo\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}\{CMeHHo\\\{COHo\end{matrix}$$

Pyrotraubensäure. — Milchsäure

Durch eine analoge Reaction ist die Glyoxalsäure, welche wir als die zur Pyrotraubensäure nächste niedrigere homologe Verbindung betrachten, durch Debus**) zu Glycolsäure umgewandelt worden:

$$\begin{matrix}\{CHO\\\{COHo\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}\{CH_2Ho\\\{COHo\end{matrix}$$

Glyoxalsäure — Glycolsäure

In ganz ähnlicher Weise läfst sich zeigen, dafs die S. 36 Nr. 2 gegebene Formel die Constitution der Paramilchsäure ausdrückt, welche der fünften Abtheilung oder den normalen olefinehaltigen Säuren

$$\begin{matrix}\{\overset{+}{C}RHHo\\\{(CH_2)_n(COHo)\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}\{\overset{+}{C}RHHo\\\{(CH_2)_n\\\{COHo\end{matrix}$$

zugehört. Dafs die Paramilchsäure diese Constitution besitzt, erweist sich erstens durch ihre Bildung aus Cyanwasserstoffsäure-Glycoläther:

$$\begin{matrix}\{CH_2Ho\\\{CH_2(CN)\end{matrix} + KHo + H_2O = \begin{matrix}\{CH_2Ho\\\{CH_2\\\{COKo\end{matrix} + NH_3;$$

Cyanwasserstoffsäure-Glycoläther — Paramilchs. Kalium

*) Diese Annalen CXXVI, 225.

**) Daselbst CXXVI, 145.

und zweitens durch ihre Bildung aus Phosgengas und Aethylen:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2(COCl)\end{matrix};$$

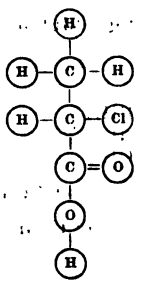
Aethylen Phosgen β Chlorpropionyl-chlorid

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2(COCl)\end{matrix} + 3\,KHO = \begin{matrix}CH_2Ho\\CH_2(COKo)\end{matrix} + 2\,KCl + H_2O.$$

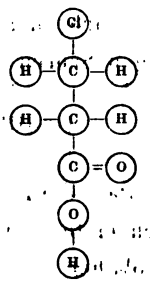
β Chlorpropionyl-chlorid — Paramilchs. Kalium

Durch die Einwirkung von Wasser auf β Chlorpropionylchlorid entsteht ein Körper von der Zusammensetzung der Chlorpropionsäure; aber sofern dieser Körper bei dem Kochen mit Kali Paramilchsäure liefert, während die Chlorpropionsäure unter denselben Umständen Milchsäure giebt, mufs die erstere chlorhaltige Säure mit der letzteren nur isomer und nicht identisch sein. Wenn nun auch die Formel der Propionsäure die Existenz einer mit dieser Säure isomeren Säure nicht zuletzt, so ist doch für die Chlorpropionsäure die Existenz zweier isomerer Modificationen möglich, wie man aus den folgenden graphischen Formeln ersieht:

Nr. 1.



Nr. 2.



Eine Vergleichung dieser Formeln mit denen der Milchsäure und der Paramilchsäure (S. 36) zeigt auf den ersten Blick, dafs Nr. 1 diejenige Chlorpropionsäure ist, welche Milchsäure liefert, während Nr. 2 Isochlorpropionsäure ist, welche durch Eintreten von Hydroxyl an die Stelle des in ihr enthaltenen Chlors Paramilchsäure geben mufs. Bei der

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand geben offenbar diese beiden isomeren chlorhaltigen Verbindungen dieselbe Propionsäure.

Die Ursache der Isomerie der Methylglycolsäure (Nr. 3, S. 36) ist so klar, dafs sie eine weitere Besprechung nicht benöthigt. Steigen wir um Ein Glied höher in der Reihe, so zeigt sich eine so rasche Zunahme in der Anzahl isomerer Säuren, dafs wir nun deren nicht weniger als *acht* vorfinden, welche unter sich isomer sämmtlich der Milchsäure-Familie angehören:

Normale Säure	Secundäre Säure	Aus der Nebenreihe der normalen Säure	
Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.
$\begin{cases}CAeHHo\\COHo\end{cases}$	$\begin{cases}CMe_2Ho\\COHo\end{cases}$	$\begin{cases}CH_2Aeo\\COHo\end{cases}$	$\begin{cases}CMeHMeo\\COHo\end{cases}$

Normale olefinehaltige Säuren			Aus d. Nebenreihe d. normalen olefinehalt. Säuren
Nr. 5.	Nr. 6.	Nr. 7.	Nr. 8.
$\begin{cases}CH_2Ho\\CH_2\\CH_2\\COHo\end{cases}$	$\begin{cases}CH_2Ho\\CMeH\\COHo\end{cases}$	$\begin{cases}CMeHHo\\CH_2\\COHo\end{cases}$	$\begin{cases}CH_2Meo\\CH_2\\COHo\end{cases}$

Von diesen Säuren sind die durch Nr. 1, 2 und 3 formulirten bekannt. Nr. 1 ist Oxybuttersäure; Nr. 2 ist Dimethoxalsäure, welche wahrscheinlich mit Städeler's*) Acetonsäure identisch ist. Unter dieser Annahme ist die Bildung der letzteren durch die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Aceton leicht verständlich:

$$\begin{cases}CH_3\\COMe\end{cases} + CN'''H + 2H_2O + HCl = \begin{cases}CMe_2Ho\\COHo\end{cases} + N^vH_4Cl.$$

Aceton — Acetonsäure o. Dimethoxalsäure

Die Eigenschaften der Acetonsäure und ihrer Salze, wie sie Städeler beschrieben hat, sind in guter Uebereinstim-

*) Diese Annalen CXI, 320.

mung mit den von uns für die Dimethoxalsäure und die Verbindungen derselben beobachteten; beide Säuren entwickeln bei dem Erhitzen mit Kalihydrat den Geruch nach Aceton und werden durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwickelung von viel Gas ohne Schwärzung zersetzt.

Die dritte der obigen Formeln kommt offenbar Heintz' Aethylglycolsäure *) zu. Die Bildungsweise von Wurtz' Butylactinsäure, welche durch ein analytisches Verfahren dargestellt wurde, bietet keinen sicheren Anhaltspunkt, eine Schlufsfolgerung bezüglich der Constitution dieser Säure ziehen zu lassen.

Von den bei Gehalt an 5 At. Kohlenstoff möglichen Säuren sind nur zwei, die Aethomethoxalsäure und die Valerolactinsäure, bekannt. Die Isomerie dieser beiden Säuren erhellt aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte derselben, denn die Valerolactinsäure schmilzt bei 80°, während die Aethomethoxalsäure bei 63° schmilzt. Eine Betrachtung der rationellen Formeln dieser Säuren zeigt, auf was die Isomerie derselben beruht:

Valerolactinsäure $\left\{\begin{matrix} CPrHHo \\ COHo \end{matrix}\right.$;

Aethomethoxalsäure $\left\{\begin{matrix} CAeMeHo \\ COHo \end{matrix}\right.$.

Von Säuren, welche 6 At. Kohlenstoff enthalten, sind drei bekannt, welchen wir die folgenden Formeln beilegen:

Leucinsäure $\left\{\begin{matrix} CBuHHo \\ COHo \end{matrix}\right.$;

Diäthoxalsäure $\left\{\begin{matrix} CAe_2Ho \\ COHo \end{matrix}\right.$;

Paraleucinsäure $\left\{\begin{matrix} CH_2Ho \\ C_4H_8 \\ COHo \end{matrix}\right.$.

Die hier gegebene Formel für Leucinsäure gründet sich auf die von Limpricht **) angegebene interessante Reaction

*) Pogg. Ann. CIX, 331.

**) Diese Annalen XCIV, 243.

zur synthetischen Darstellung des Leucins aus Valeraldehyd und Cyanwasserstoffsäure.

Kolbe hat gezeigt, dafs die Valeriansäure Butyl enthält; also hat das Valeraldehyd die durch die Formel $\left\{\begin{matrix}Bu\\COH\end{matrix}\right.$ ausgedrückte Constitution, und die von Limpricht angegebene Reaction kann mithin ausgedrückt werden durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Valeraldehyd-ammoniak}}{\left\{\begin{matrix}Bu\\CO(NH_4)\end{matrix}\right.} + C\left\{\begin{matrix}N'''\\H\end{matrix}\right. + H_2O + HCl = \underset{\text{Leucin}}{\left\{\begin{matrix}CBuH(NH_2)\\COHo\end{matrix}\right.} + N^vH_4Cl.$$

Wenn diefs die rationelle Formel des Leucins ist, so läfst die Umwandlung desselben in Leucinsäure, durch Einwirkung von salpetriger Säure, die Constitution der Leucinsäure erkennen :

$$\underset{\text{Leucin}}{\left\{\begin{matrix}CBuH(NH_2)\\COHo\end{matrix}\right.} + \underset{\text{salpetrige Säure}}{N'''OHo} = \underset{\text{Leucinsäure}}{\left\{\begin{matrix}CBuHHo\\COHo\end{matrix}\right.} + H_2O + N_2.$$

Wir hegen keinen Zweifel darüber, dafs die Leucinsäure und die Diäthoxalsäure nur isomer sind, obgleich wir bis jetzt für sie noch keine wesentliche Verschiedenheit beobachten konnten; beide Säuren schmelzen bei nahezu derselben Temperatur (Leucinsäure bei 73° und Diäthoxalsäure bei 74,5°). Waage *) giebt an, dafs das leucinsaure Zink 300 Theile Wasser zur Lösung braucht, während wir finden, dafs diäthoxalsaures Zink 302 Theile Wasser bei 16° nöthig hat. Ohne Zweifel wird die Untersuchung der Umwandlungsproducte dieser Säuren die zwischen ihnen stattfindende Verschiedenheit aufdecken; wir sind jetzt mit der Darstellung von Leucinsäure für diesen Zweck beschäftigt. Wir haben auch bei der Mittheilung unserer Experimentaluntersuchungen angegeben, dafs die aus diäthoxalsaurem Methyl dargestellte

* Diese Annalen CXVIII, 295.

Diäthoxalsäure ein Silbersalz von etwas anderen Eigenschaften giebt, als die aus dem diäthoxalsauren Aethyl erhaltene Säure; und wir haben selbst auf Anzeichen aufmerksam gemacht, dafs noch eine dritte, durch Synthese darstellbare isomere Säure existire; aber wir behalten uns die weitere Untersuchung der Natur dieser Säuren für eine spätere Mittheilung vor.

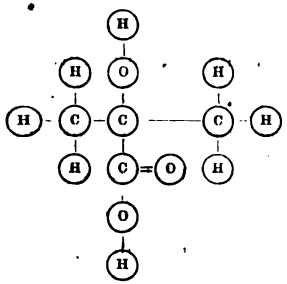
Ueber die Zerlegung der Säuren der Milchsäure-Reihe in ihre näheren Bestandtheile.

Die von uns dargelegten Untersuchungen zeigen, dafs die Abtheilung der Säuren der Milchsäure-Reihe, welche wir als secundäre Säuren bezeichnet haben, sich von der Oxalsäure durch die Substitution von zwei Atomen monovalenter Alkoholradicale an die Stelle von Einem Atom Sauerstoff in dieser Säure ableitet. Durch diese Substitution wird das Eine der Oxatyl-Atome in der Oxalsäure zerstört, und so die letztere aus einer zweibasischen in eine einbasische Säure umgewandelt. Diese Theorie der Structur der secundären Säuren, welche durch die Art ihrer Bildung in einer nicht mifszuverstehenden Weise angezeigt wird, haben wir auch auf die normalen Säuren ausgedehnt, welche hiernach betrachtet werden als sich ableitend von der Oxalsäure, indem Ein Atom Sauerstoff in der letzteren entweder nur durch Wasserstoff, wie in der Glycolsäure, oder durch Ein Atom Wasserstoff und Ein Atom eines monovalenten Alkoholradicals ersetzt wird :

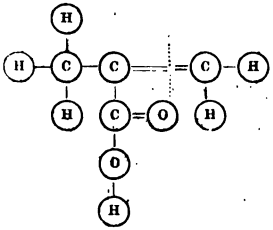
$\left\{\begin{matrix}COHo\\COHo\end{matrix}\right.$	CH_2Ho $COHo$	$\left\{\begin{matrix}CMeHHo\\COHo\end{matrix}\right.$
Oxalsäure	Glycolsäure	Milchsäure.

Wir haben bisher nur auf Synthesen gestützte Beweise für diese Constitution beigebracht; aber wenn die durch unsere Hypothese angezeigten Radicale wirklich in diesen Säuren existiren, so wirft sich die Frage auf, ob sie nicht

aus dem complicirt zusammengesetzten Molecul herausgesondert werden können, sei es in dem Zustand, in welchem sie in dasselbe eingingen, oder doch jedenfalls in der Form wohl nachgewiesener Derivate. Ein solcher auf Zerlegungen gestützter Beweis würde, wenn er auch weniger ins Gewicht fällt als ein auf Synthesen gestützter, doch als ein bestätigendes Zeugnifs von Werth sein. Wir wollen defshalb zeigen, in welcher Weise eine solche Zerlegung dieser Säuren in ihre näheren Bestandtheile ausgeführt werden kann, und in dieser Absicht zunächst nachzuweisen suchen, dafs, wenn in einer Kette von Kohlenstoffatomen zwei durch zwei Verwandtschaftseinheiten eines jeden vereinigt sind und die übrigen Atome nur durch je Eine Verwandtschaftseinheit, die Kette leichter da aufbricht, wo zwei Ausgleichungen von Verwandtschaftseinheiten stattfinden, als an irgend einer anderen Stelle. Wir haben gezeigt, wie in der Dimethoxalsäure sich eine schwächere Verbindungsstelle solcher Art hervorbringen läfst *); denn wenn Dimethoxalsäureäther mit Phosphorchlorür behandelt wird, so wird er zu methacrylsaurem Aethyl umgewandelt, dessen Säure zwei Atome Kohlenstoff in der eben angegebenen Art vereinigt enthält. Die Art dieser Umwandlung und die Verbindungsstelle, welche in solcher Weise zur schwächeren wird, ersieht man aus den folgenden graphischen Formeln :



Dimethoxalsäure



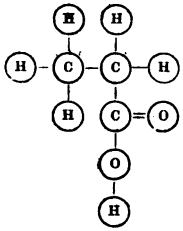
Methacrylsäure.

*) Diese Annalen CXXXVI, 12.

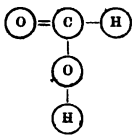
Wird nun die Methacrylsäure mit Kali erhitzt, so geht das Säuremolecul an der durch die punktirte Linie bezeichneten Stelle auseinander, unter Bildung von Propionsäure und Ameisensäure :

$$\begin{matrix}\{CMeMe'' \\ \{COHo\end{matrix} + 2KHO = \begin{matrix}\{CMeH_2 \\ \{COKo\end{matrix} + \begin{matrix}\{H \\ \{COKo\end{matrix} + H_2.$$

Methacrylsäure — Propions. Kalium — Ameisens. Kalium



Propionsäure



Ameisensäure.

So ist also das eine der ursprünglich in die Oxalsäure eingeführten Methylatome jetzt in der Form des wohlbekannten Derivates desselben, der Ameisensäure, herausgezogen. Wir haben durch Synthese bewiesen, dafs die Propionsäure Methacetsäure $\begin{matrix}\{CMeH_2 \\ \{COHo\end{matrix}$ ist; aber es bleibt noch übrig, dieses zweite Methylatom aus ihr herauszuziehen. Wir könnten, um diefs zu bewerkstelligen, die Propionsäure zu Chlorpropionsäure und die letztere zu milchsaurem Aethyl umwandeln, was mittelst gut bekannter Verfahren ausführbar wäre, um durch Wiederholen der oben beschriebenen Reactionen mit Phosphorchlorür und Aetzkali das zweite Methylatom so wie das erste in der Form von Ameisensäure abzuscheiden; aber leider versagt die Reaction mit Phosphorchlorür, welche mit einer secundären Säure so leicht vor sich geht, bei Anwendung auf eine normale Säure der Milchsäure-Reihe, und wir sind defshalb gezwungen, in anderer Weise die Erreichung unseres Zieles zu versuchen. Es bedarf jedoch, um das noch übrige Methylatom in unversehrter

Form herauszuziehen, nur der Benutzung der von Kolbe *) beschriebenen schönen Reactionen. Wenn nämlich die, in der oben beschriebenen Weise als Derivat erhaltene Milchsäure der Einwirkung von electrolytisch ausgeschiedenem Sauerstoff unterworfen wird, so wird sie zu Kohlensäure und Aldehyd umgewandelt :

$$\begin{matrix}\{CMeHHo\\\{COHo\end{matrix} + O = CMeHO + COHo_2.$$

Milchsäure — Aldehyd — Kohlensäure

Wie man sieht, wird hier das eine der in der ursprünglichen Oxalsäure $\left(\begin{matrix}\{COHo\\\{COHo\end{matrix}\right)$ enthaltenen Oxatylatome in der Form des wohlbekannten Derivates, der Kohlensäure, ausgeschieden.

Das in solcher Weise erhaltene Aldehyd, welches das fragliche Methylatom enthält, braucht man nun nur zu Essigsäure zu oxydiren und die letztere noch einmal der Einwirkung des electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs zu unterwerfen, um das Methylatom frei zu machen und das noch übrige, ursprünglich in der Oxalsäure enthalten gewesene Oxatylatom als Kohlensäure zu erhalten :

$$2\begin{matrix}\{CH_3\\\{COHo\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}\{CH_3\\\{CH_3\end{matrix} + 2CO_2 + H_2O.$$

Essigsäure — Methyl

Wir stellen hier noch die für die Synthese der Dimethoxalsäure in Anwendung gekommenen Materialien zusammen mit den Producten, welche durch die Zerlegung dieser Säure erhalten worden sind :

Materialien für die Synthese :

I.	II.
$\begin{matrix}\{COHo\\\{COHo\end{matrix}$	$\begin{matrix}\{CH_3\\\{CH_3\end{matrix}$
Oxalsäure	Methyl.

*) Diese Annalen CXIII, 244.

Producte der Zerlegung :

I.	II.	III.
$2\,COHO_2$	CH_3	$COHHO$
Kohlensäure	Methyl	Ameisensäure.

In gleicher Weise können die in den anderen, zu der Abtheilung der normalen und zu der der secundären Säuren gehörigen Säuren der Milchsäure-Reihe enthaltenen Radicale herausgezogen werden, während es bereits durch Butlerow *) nachgewiesen worden ist, dafs die zu der Nebenreihe der normalen Säuren gehörigen Säuren bei Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäurelösung das in diesen Säuren durch Sauerstoff mit Kohlenstoff verknüpfte Alkoholradical in der Form der Jodverbindung desselben ausgeben; z. B. die äthylirte Milchsäure :

$$\left\{\begin{matrix}CMeHAeO\\COHO\end{matrix}\right. + HJ = \left\{\begin{matrix}CMeHHO\\COHO\end{matrix}\right. + AeJ.$$

Aethylirte Milchsäure — Milchsäure — Aethyljodür

Die olefinehaltigen Säuren sind noch zu wenig bekannt, als dafs ihre Constitution in dieser Weise, durch Zerlegung derselben, untersucht werden könnte. Diese Säuren leiten sich von der Oxalsäure nicht lediglich durch Substitution, sondern durch gleichzeitige Substitution eines Olefine-Kohlenwasserstoffs ab. Sie lassen sich in der That als einigermafsen in derselben Beziehung zu den normalen Säuren stehend betrachten, in welcher die Polyäthylenglycole zu den normalen Glycolen stehen, wie die folgende Vergleichung verdeutlicht :

$\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2HO\end{matrix}\right.$; Glycol

$\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\O\\C_2H_4\\CH_2HO\end{matrix}\right.$ Diäthylenglycol

$\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\COHO\end{matrix}\right.$; Glycolsäure

$\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2\\COHO\end{matrix}\right.$ Paramilchsäure.

*) Diese Annalen CXVIII, 326.

In dem Folgenden wollen wir noch eine Uebersicht der Schlufsfolgerungen geben, zu welchen uns unsere Untersuchungen geführt haben :

1) Alle Säuren der Milchsäure-Reihe sind wesentlich einbasisch.

2) Diese Säuren sind viererlei Art, nämlich normale, secundäre, normale olefinehaltige oder secundäre olefinehaltige Säuren; und jede dieser Arten hat ihre eigene Nebenreihe von Säuren, in welchen der Wasserstoff des in dem positiven oder basylen Bestandtheil der Säure enthaltenen Hydroxyls durch ein, positives oder negatives, zusammengesetztes organisches Radical ersetzt ist.

3) Die normalen Säuren leiten sich von der Oxalsäure ab, durch Ersetzung von 1 Atom Sauerstoff entweder durch 2 Atome Wasserstoff, oder durch 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom eines Alkoholradicals.

4) Die secundären Säuren leiten sich von der Oxalsäure ab durch Ersetzung von 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome monovalenter Alkoholradicale.

5) Die olefinehaltigen Säuren leiten sich von der Oxalsäure ab durch eine ähnliche Substitution zwei positiver monovalenter Radicale an die Stelle von 1 Atom Sauerstoff, unter gleichzeitiger Einschaltung eines Olefine-Kohlenwasserstoffs oder divalenten Radicals C_nH_{2n} zwischen die zwei Oxatylatome.

6) Die Säuren der Milchsäure-Reihe stehen zu den Säuren der Essigsäure-Reihe in der sehr einfachen, zuerst durch Kolbe hervorgehobenen Beziehung : dafs nämlich, wenn das in dem positiven Radical einer Säure der Milchsäure-Reihe enthaltene Hydroxyl, Aethoxyl u. s. w. durch Wasserstoff ersetzt wird, diese Säure zu einem Glied der Essigsäure-Reihe umgewandelt wird.

7) Die Säuren der Milchsäure-Reihe stehen in einer fast eben so einfachen Beziehung zu den Säuren der Acrylsäure-Reihe, wie sich aus der Vergleichung der folgenden Formeln ergiebt:

$\left\{\begin{matrix}C(CH_3)HHo\\COHo\end{matrix}\right.$;	$\left\{\begin{matrix}C(CH_2)''H\\COHo\end{matrix}\right.$.
Milchsäure	Acrylsäure

Ueber die Bildungsweise einiger Kobaltaminverbindungen;

von *C. D. Braun.*

Im Bande CXXV dieser Annalen, S. 156 theilte ich die Wege mit, auf denen es gelingt, sich in sehr kurzer Zeit von der Bildungsweise der Kobaltaminsalze zu überzeugen. Die angegebenen Methoden eignen sich aber nicht zur Darstellung der Verbindungen in gröfserer Menge. Aufser jenen früher erwähnten Bildungsweisen habe ich nun im Verlaufe meiner Studien über diese Amine noch eine Reihe anderer beobachtet, die ich nun nicht mehr säumen will wenigstens zum gröfseren Theile hier mitzutheilen. Bei Gelegenheit meines Berichtes über die Darstellung u. s. w. des Hexaminchlorids *) und der Untersuchungen über die Kobaltpentaminsulfate **) habe ich eine gröfsere Untersuchung über den in Rede stehenden Gegenstand in Aussicht gestellt. Die Schwierigkeit bei der Reindarstellung vieler dieser Körper, die mühseligen und oft vergeblichen Analysen bei, durch

*) Zeitschr. für analyt. Chem. Jahrg. III, S. 470.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 109.

verschiedenartige Berufsgeschäfte knapp zugemessener Muse, liefsen mich die Sache noch nicht zu der Form des Abschlusses bringen, welche ich gern zu geben wünsche. Die nächste Veranlassung zur Veröffentlichung dieser Blätter ist die Publication Terreil's in seinem Aufsatze über die Trennung von Nickel und Kobalt u. s. w., worin dargethan wird, dafs sich aus ammoniakalischer Kobaltlösung durch Einwirkung von Kalipermanganatlösung innerhalb kurzer Zeit Krystalle von Kobaltipentaminchlorid bilden *). Ich hatte diese Beobachtung schon früher gemacht, habe dieselbe aber bis jetzt nicht veröffentlicht, und kann daher auch auf Priorität keinen Anspruch machen. Specieller habe ich mich jedoch später, des Interesses der Sache halber, mit Terreil's sogenannter quantitativer Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel beschäftigt und über den Werth dieser Methode mich in der Zeitschr. f. analyt. Chemie (Jahrg. V, S. 114) ausgesprochen. Da ich mich seitdem um diese Trennungsform noch weiter bemüht habe, vorzüglich in der Absicht und Hoffnung, aus dieser für die quantitative Analyse unbrauchbaren Methode eine brauchbare zu machen, so darf ich vielleicht denjenigen, welche sich bei der quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel dieses anscheinend schönen Verfahrens bedienen wollen, den Rath geben, es lieber nicht zu thun; es sei denn, dafs sie keine grofsen Ansprüche auf Genauigkeit machen und die nöthige Geduld besitzen, um nach Umständen 8 bis 14 Tage zu warten, bis sich das Kobaltsalz abgeschieden hat. Ich für mein Theil beklage die schöne Zeit, welche ich dem weiteren Studium dieser Methode gewidmet habe.

*) Compt. rend. LXII, 139.

1). *Umwandlung der Kobaltsalze in Pentamin- und Hexaminsalze.*

Giebt man zu einer Auflösung von Chlorkobalt oder salpetersaurem Kobalt festen Salmiak, darauf starke Ammoniakflüssigkeit und schüttelt tüchtig um, so dafs man eine dunkelbraune Flüssigkeit erhält, trägt dann Bleihyperoxyd ein und erhitzt eine halbe Stunde zum gelinden Kochen, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Filtrat eine schöne dunkelrothgelbe, bisweilen goldgelbe Farbe besitzt und nun Kobaltihexaminchlorid neben sehr wenig Pentaminchlorid enthält.

Die Lösung giebt beim Kochen mit Natronlauge eine braunschwarze Fällung von Kobaltoxydhydrat. Wird die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so scheiden sich nach 12 bis 48 Stunden, je nach der Concentration der Lösung und der vollständig oder weniger vollständig erfolgten Oxydation, schöne nadelförmige Kryställchen von Hexaminchlorid aus; war die Lösung concentrirt, so stellt das durch Salzsäure niederfallende Chlorid ein gelbes krystallinisches Pulver dar. In überwiegender Menge habe ich bei drei Versuchen die Bildung des Hexaminsalzes wahrgenommen; nur bei zwei anderen Versuchen mochte die Menge von gleichzeitig gebildetem Pentaminchlorid der des vorigen Salzes etwa gleich sein, es schien hierbei an Salmiak gefehlt zu haben. Nimmt man viel Salmiak und ziemlich viel Bleihyperoxyd, so bildet sich fast nur Hexaminchlorid, von dessen Anwesenheit man sich einfach auf folgende Art überzeugen kann. Die stark ammoniakalische, vom Bleihyperoxyd abfiltrirte, noch warme Flüssigkeit wird mit einer concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat versetzt und dann eine Minute lang stehen lassen; in dem Mafse als die Flüssigkeit sich abkühlt, treten von allen Seiten blafs orangegelbe glänzende Krystallflitter auf, die sich allmälig zu Boden setzen und nun eine atlas-

glänzende hell-orangegelbe Masse darstellen, welche in ihrem ganzen Verhalten grofse Aehnlichkeit mit dem Hexaminphosphate zeigt, welches ich früher beschrieben habe *). An Stelle des Bleihyperoxyds wurde auch Mangansuperoxyd angewandt, die Kobaltlösung verdünnter genommen und im Uebrigen wie angegeben verfahren. Es entstand eine gelbrothe Flüssigkeit, aus welcher es mir gelang Hexaminchlorid abzuscheiden. Das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat versetzt, lieferte nach zwei Tagen kleine orangegelbe sechsseitige Krystallblättchen, deren genauere Untersuchung ich später mittheilen werde. Diese Thatsachen zeigen uns wieder recht deutlich fundamentale Verschiedenheiten, deren so viele zwischen den Nickel- und Kobaltsalzen existiren. Da der oben mit Bleihyperoxyd angeführte Versuch sehr leicht gelingt, so wird es auch nicht schwer fallen, gröfsere Mengen der Hexaminsalze in sehr kurzer Zeit darzustellen. Während man früher Wochen nöthig hatte, um z. B. Hexaminchlorid zu erhalten, und nach Verlauf dieser Zeit auch nicht immer ganz sicher sein konnte, solches zu gewinnen, kann diefs jetzt auf einfache Weise in ein paar Stunden bereitet werden. Ich beschäftige mich gegenwärtig damit, die passendsten Verhältnisse zur Darstellung des Chlorids in etwas gröfserem Mafsstabe zu ermitteln.

Wird eine nicht sehr concentrirte Lösung von salpetersaurem Kobalt mit starker Ammoniakflüssigkeit vermischt, kurze Zeit stark geschüttelt, bis die Flüssigkeit klar und dunkelbraun erscheint, darauf etwas reines Indigblau **) eingetragen und 30 bis 60 Minuten zum Kochen erhitzt, dabei

*) Diese Annalen CXXV, 185.

**) Das hierzu verwendete Indigblau wurde nach der Methode von Fritzsche (diese Annalen XLIV, 290) dargestellt.

das verdampfende Ammoniak zuweilen durch Nachgiefsen von neuem ersetzt, so erhält man eine intensiv violettroth gefärbte Flüssigkeit, welche ihre Farbe, wenn sie etwa einen Tag lang offen an der Luft stehen bleibt, in tief weinroth umändert. Ich fand es für zweckmäfsig, für angegebenen Versuch ein Kölbchen mit langem Halse zu verwenden und den kugeligen Theil dieses Gefäfses fast ganz mit der Flüssigkeit anzufüllen. Uebersättigt man die violettrothe Lösung oder auch die weinrothe mit concentrirter Salzsäure, so fallen schon nach wenigen Stunden kleine, zum Theil sehr scharf ausgebildete, mikroscopische, tetragonale Kryställchen von Kobaltipentaminchlorid nieder.

0,191 Grm. lieferten 0,118 Co_2SO_4 = 0,04492 Co.

Die Theorie verlangt 23,6 pC. Kobalt, gefunden wurden in dem auf diese Art gebildeten Chlorid 23,5 pC.

Bei einigen Versuchen bemerkte ich, dafs das Indigblau sich nicht ganz auflöste, bei anderen jedoch wieder, dafs es vollständig verschwand und die Lösung ganz klar wurde. — Diese Bildungsweise von Aminsalz scheint mir insofern besonders interessant, als sie Andeutung über die Constitution oder sage ich vielleicht richtiger über die rationelle Zusammensetzung dieser Körper giebt. Vergleicht man den Vorgang bei der Bildung mit der Indigküpe auf kaltem Wege, also z. B. mit der sogenannten Vitriolküpe, wobei bekanntlich schwefelsaures Eisenoxydul, Kalk und Wasser auf den Indigo einwirken, so erscheint er höchst einfach. Beide Processe mögen zur Vergleichung folgendermafsen nebeneinander gestellt werden *):

*) Unter A_5 wird hier wie in der Folge immer $5H_3N$ verstanden; $A = H_3N$.

Indigblau

a) $2(C_8H_5NO) + \left.\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\right\}$ und $2Fe_2O$ geben :
H_2 O

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ und Fe_4O_3.

Indigweifs

b) $2(C_8H_5NO) + \left.\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\right\}$ und $2Co_2O$ und A_{10} geben :
H_2 O

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ und $Co_4O_3 . A_{10} = \left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\Co_2'''A_5\end{matrix}\right\}O_3$.

Im einen wie im anderen Falle nimmt das Oxydul also auf Kosten des vorhandenen Wassers Sauerstoff auf, indem dabei der freiwerdende Wasserstoff das Indigblau in Indigweifs überführt *). Mir scheint nun die ungezwungenste und natürlichste Annahme die zu sein, dafs sich im Falle b) eben so wie in a) zunächst Oxyd gebildet hat und somit das gleichzeitig entstehende Pentaminoxyd als Additionsproduct von Ammoniak und Kobaltoxyd aufzufassen ist **).

*) Es ist indessen möglich, dafs bei dem Processe b) aufser Indigweifs auch Isatinsäure gebildet wird (vgl. Gerhardt's Traité de chim. organique, T. III, p. 521).

**) Die Ansicht von C. Claus über die „Constitution" der Metallamine, wonach diese Verbindungen Ammoniak als solches enthalten, aber in einem anderen Zustande, nämlich in dem der Passivität, hat gewisse Bedenklichkeiten, welche auch von anderer Seite schon früher hervorgehoben wurden. Ich habe in meiner ersten Arbeit über die Kobaltamine bekanntlich die Ansicht mir auszusprechen erlaubt, dafs die Kobaltbasen kein substituirtes Ammoniummolecul repräsentiren und war sonach ein Anhänger von Claus, Gibbs und Genth u. A. In dieser Ansicht haben mich meine neueren Versuche noch bestärkt, trotz den schneidenden Bemerkungen, welche darüber in die Oeffentlichkeit gelangt sind. Die überraschende Einfachheit bei der Betrachtung dieser Amine als polytype Ammoniumderivate kann ich, wenn man den Thatsachen Rechnung tragen will, bei gewissenhafter vorurtheilsfreier Prüfung nicht herausfinden. Einem passiven Zustande des Ammoniaks in den Metallbasen will ich jedoch nicht das Wort reden; ich betrachte die Metallamine als directe Verbindungen von Ammoniak mit Metalloxyd, worin die

Für Formelarchitektoniker und deren Liebhaber mag sich dann freilich in ihrem Sinne keine ästhetische Formel

---

Wasserstoffbase *nicht* ihren Character als Base geopfert, sondern in Verbindung mit dem Metalloxyd denselben gewahrt hat. Wie Gay-Lussac und v. Liebig in den Doppelcyaniden besondere Cyanradicale annehmen, welche sich mit Metallen zu Verbindungen vereinigen, in denen ein jedes der Componenten des Säureradicals seinen Character als Säurebildner nicht aufgegeben hat, sondern sich nur zu einem neuen Säureradicale constituirte, — so schlug ich zur Veranschaulichung der Umsetzungen und Zersetzungen, der verschiedenartigen Beziehungen der Kobaltbasen untereinander u. s. w. für die Metallamine und speciell für die Kobaltbasen eine mit jenen Cyanradicalen vergleichbare Formulirung vor. Hiernach soll das Ammoniak als Base dem Kobalt gegenüber in dem umgekehrten Verhältnisse stehen, wie das Cyan gegenüber dem Eisen. Das Ammoniak soll dabei seine basische Natur nicht verläugnen, wie das Cyan in den Cyanradicalen seinen sauren Character behält. Folgende Zusammenstellung, wobei das Ferricyankalium und das sogenannte Roseokobaltchlorid als Beispiele dienen sollen, möge das eben Ausgesprochene erläutern:

$$\overbrace{Cy_6 \quad Fe_2}^{\text{Säureradical}} : \overbrace{K_3}^{\text{Metallradical}} \Big\} \begin{matrix} \overbrace{\quad\quad}^{\text{Säureradical : Ferricyan.}} \\ K_3 \cdot Fe_2Cy_6 \\ \text{Ferricyankalium} \end{matrix}$$

$$\overbrace{A_5 \quad Co_2}^{\text{Wasserstoffbase}} : \overbrace{Cl_3}^{\text{Säureradical}} \Big\} \begin{matrix} \overbrace{\quad\quad}^{\text{Metallradical : Kobaltipentamin.}} \\ Co_2^{'''}A_5Cl_3 \\ \text{Kobaltipentamin.} \end{matrix}$$

Die Formeln $Co_2^{'''}A$ . . . . . $Co_2^{'''}A_6$ deuten auch eine gröfsere Beständigkeit an, als die für die gewöhnlichen Verbindungen von Ammoniak- und Kobaltsalz, und wenn sie auch keine „Theorie über die Art der Zusammensetzung" ausdrücken und (im besonderen Sinne) auch nicht ausdrücken sollen, so lassen sie doch die Art der Zusammensetzung vor Augen treten. Diese Formeln sind dann nicht mehr blofser Ausdruck der Empirie, sondern sie versuchen auch Eigenschaften der Metallamine zu versinnlichen. Dem Ausspruche, dafs man eine Einheit der Naturbetrachtung zu erstreben habe, und dafs man das in den labileren Verhältnissen organischer Körper mit Leichtigkeit Erkennbare auch folgerichtig auf die stabileren Verhältnisse anorganischer Körper anwenden müsse, kann ich hier nicht unbedingt

construiren lassen, aber als Ausdruck von Thatsachen werden sie die Sache wohl hinnehmen müssen, denn : de factis non est disputandum.

2) *Entstehungsweisen der Pentamin- und Hexaminsalze aus den weniger Ammoniak enthaltenden Aminsalzen.*

Als ich das umständlich darzustellende (Fremy'sche salzsaure Fuskobaltiak) Kobaltitetraminoxychlorid *) von brauner Farbe mit Hexaminchlorid unter Zusatz von Ammoniakflüssigkeit in eine Röhre einschmolz und mehrere Tage im Sandbade erhitzte, so entstand eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit ein krystallinisches rothes Pulver ausschied; aufserdem fand sich noch scheinbar unzersetztes Tetraminsalz, sowie Kobaltoxydhydrat als Bodensatz

---

zustimmen. Schon einem oberflächlichen Beobachter mufs es einleuchten, dafs man, wenn man Formeln für organische Körper, selbst solche, die nach unseren jetzigen Kenntnissen als die besten und ausspruchvollsten erkannt sind, *nur* aus Consequenz auf anorganische Körper überträgt, einen nicht zu unterschätzenden Gewaltact vollzieht. Formeln für „labile Körper" können doch wohl nicht immer Normalformeln für „stabile Körper" abgeben. Es läfst sich vorläufig noch nicht Alles in gleiche Jacken stecken, und dem anorganischen Körper steht besser diese, dem organischen jene. Ein künstliches System, wonach jeder Körper seinen Rang und seine Stellung angewiesen erhält, mag gewifs einige Vortheile in der Betrachtung bieten; diese werden aber jedenfalls gröfser sein, wenn man bis zu einem gewissen Grade den durch die Empirie aufgefundenen Charakteren der einzelnen Körper Gerechtigkeit widerfahren läfst und sie dann zu Familien vereinigt, wie es die Natur vorschreibt.

*) Fremy (diese Annalen LXXXIII, 298) giebt seinem salzsauren Fuskobaltiak die Formel : Co_3Cl_3O, $4NH_3$, 3 HO. Den Umsetzungen entsprechender ist die Formel :

$$Co_4Cl_4O_2,\ 8\,NH_3,\ 6\,HO = \left.\begin{matrix}Co_2A_4\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Co_2A_4\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta + 3\,H_2\Theta,$$

wonach dieses Salz ein Kobaltitetraminoxychlorid darstellt.

in der Röhre vor. Das rothe Salz war das Pentaminchlorid; Farbe, chemische Eigenschaften, Alles stimmte damit überein. Zur Vergewisserung indessen nahm ich noch eine Kobaltbestimmung vor. 0,201 Grm. mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure vorsichtig eingedampft, dann mit ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und vorsichtig geglüht, lieferten 0,1244 Grm. Kobaltsulfat = 23,4 pC. Kobalt, während die Theorie 23,6 pC. verlangt. Diese Art der Bildung von Kobaltipentaminchlorid wirft ein neues Licht auf die rationelle Zusammensetzung der Kobaltamine. Da ich in den Fuscosalzen die Base Kobaltitetraminoxyd annehme (isolirt ist dieselbe ihrer leichten Zersetzbarkeit halber noch nicht erhalten worden), in den Luteosalzen die Base Hexaminoxyd, so war meiner Ansicht nach eine neue Bildungsweise der Pentaminsalze sehr nahe gelegt, indem letztere in ihrer Zusammensetzung das arithmetische Mittel der Tetraminsalze und Hexaminsalze darstellen :

$$\left.\begin{matrix}Co_2A_6\\Co_2A_6\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}Co_2A_4\\Co_2A_4\end{matrix}\right\}O_3 = 2\left.\begin{matrix}Co_2A_5\\Co_2A_5\end{matrix}\right\}O_3.$$

Der Versuch hat nun, wie wir eben gehört haben, in der That ergeben, dafs sich aus Luteosalz und Fuscosalz Roseosalz erhalten läfst.

Die Zersetzung bei Anwendung der Chloride drückt folgende Gleichung aus :

$$3\left[\begin{matrix}Co_2A_4\\Cl_3\end{matrix} + \begin{matrix}Co_2A_4\\Cl\end{matrix}O\right] + 4\begin{matrix}Co_2A_6\\Cl_3\end{matrix} = 8\begin{matrix}Co_2A_5\\Cl_3\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Co_2A_5\\Co_2A_5\end{matrix}\right\}O_3.$$

Das abgeschiedene Kobaltoxyd erklärt sich hiernach einfach aus der Zersetzung des frei gewordenen Pentaminoxyds.

Schiff *) erhielt bei der Einwirkung von ziemlich concentrirter Salzsäure auf sein Amikobalticoniumchlorid (Kobalti-

*) Diese Annalen CXXIII, 28.

tetraminoxychlorid) zwar etwas Luteosalz, aber das Hauptresultat der Umsetzung waren kleine Krystalle, welche sich in ihrem Verhalten und bei der Analyse als das Roseochlorid von Fremy auswiesen. Schiff sagt: „Die Einwirkung der Salzsäure dürfte wohl in der Gleichung

$$4\,{}^{N_4H_{12}Co}_{Cl_2H}\}O + 2\,HCl = 3\,N_5H_{15}CoCl_3 + Co_2H_8O_3 + NH_4Cl + H_2O$$

den wahrscheinlichsten Ausdruck finden; das Kobaltoxydhydrat wird durch überschüssige Salzsäure zersetzt." Eben so wie dieser Chemiker beobachtete ich, dafs bei Anwendung von concentrirter Salzsäure der Hauptsache nach das Pentaminchlorid gebildet wird, immer aber auch eine kleine Menge Hexaminchlorid nebenbei entsteht; dafs das eine ohne das andere entstanden wäre, habe ich niemals bei verschiedenen Versuchen, die zu verschiedener Zeit angestellt wurden, wahrgenommen. Es mufs demnach die obige Gleichung nicht den Grad von Wahrscheinlichkeit für sich haben, wie er dafür in Anspruch genommen wird. Einfacher und richtiger läfst sich der Vorgang nach folgender Gleichung interpretiren:

$$\text{I. } 4\left[{}^{Co_2A_4}_{Cl_3}\}''' + {}^{Co_2A_4}_{Cl}\}''' O\right] + 2\,HCl = 4\,{}^{Co_2A_5}_{Cl_3}\}''' + 2\,{}^{Co_2A_6}_{Cl_3}\}''' + Co_4O_3 + H_2O.$$

Fuscosalz — Roseosalz — Luteosalz.

Die Trennung des Roseosalzes von dem Luteosalze habe ich nach der früher von mir angegebenen Methode vorgenommen *). Möglich wäre es, dafs bei obiger Procedur unter Umständen noch von Salzsäure unangegriffenes Fuscosalz auf schon gebildetes Luteosalz einwirkt und so nur Roseosalz gebildet werde. Ob dem so sein kann, in saurer Lösung nämlich, konnte ich vorläufig nicht mehr prüfen, da mein Vorrath an Fuscosalz erschöpft war. Wenn man weingeistige Ammoniakflüssigkeit auf Kobaltitetraminsulfat in der

*) Zeitschrift f. analyt. Chemie, Jahrg. III, S. 470.

Wärme einwirken läfst, so soll hierbei nach dem oben genannten Chemiker Luteosalz und krystallinisches Purpureosalz gebildet werden. Dafs ich nach dieser Angabe leider kein s. g. Purpureosalz erhalten konnte, habe ich früher schon erwähnt. Die Wahrscheinlichkeit aber, dafs insbesondere bei gelinder Wärme sich Roseosalz bildet, will ich nicht bestreiten; nach dem oben mitgetheilten Versuche in Betreff der Einwirkung von Luteosalz auf Fuscosalz kann sehr wohl der Fall eintreten, dafs sich aus dem letzteren Salze direct Luteosalz bildet und dieses dann von dem übrigen Fuscosalz in Roseosalz verwandelt wird.

Nach Fremy *) bilden sich die Hexaminsalze auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf die Tetraminsalze. Schiff **) versinnlicht diesen Vorgang durch das Schema :

$$3\,{}^{N_3(CoAmH_3)}_{X_2H}\}O_3 = 2\,{}^{N_3(CoAm_3H_3)}_{X_3}\}O_3 + {}^{Co}_{H_3}\}O_3,$$

und bemerkt, dafs auch in diesem Falle die Säure zur Elimination von Kobaltoxydhydrat verwendet werde. Nach meinen Versuchen findet hierbei der umgekehrte Procefs statt, wie in I. Während concentrirte Säuren aus den Tetraminsalzen in der Hauptsache mehr Pentaminsalz bilden und nur wenig Hexaminsalz, geben verdünnte Säuren vorzüglich Hexaminsalz und nur wenig Pentaminsalz. Fremy scheint hierbei das Auftreten von Pentaminsalzen nicht beobachtet zu haben, wenigstens spricht er nicht davon. Schiff's Gleichung ist daher nach meinen Beobachtungen den Thatsachen nicht entsprechend, sie versinnlicht nur, wie sich sein Amikobalticoniumsalz in Triaminkobalticoniumsalz verwandeln kann. Die den Thatsachen mehr entsprechende Gleichung ist folgende :

*) Diese Annalen LXXXIII, 289.

**) a. a. O. S. 30.

$$\text{II. } 10\left[\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2A_4}\}\\ Cl_2\end{matrix}+\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2A_4}\}\\ Cl\end{matrix}\Theta\right]+2HCl=10\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2A_5}\}\\ Cl_5\end{matrix}+4\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2A_5}\}\\ Cl_6\end{matrix}+3Co_4\Theta_3+H_2\Theta.$$

Aus den beiden Gleichungen ergiebt sich nach Annahme ihrer Richtigkeit, wie eine gleiche Menge Salzsäure im concentrirten Zustande 4 Mol. Tetraminsalz in 4 Mol. Pentaminsalz und 2 Mol. Hexaminsalz verwandeln kann, und im verdünnten Zustande 10 Mol. Tetraminsalz in 10 Mol. Hexaminsalz und 4 Mol. Pentaminsalz.

Wenn man Roseosalze anhaltend mit Ammoniak kocht, so sollen sich nach verschiedenen Beobachtern Luteosalze bilden. Zu den Roseosalzen gehören auch, wie ich früher gezeigt habe, die s. g. Xanthokobaltsalze *). Ist diefs in der That der Fall, so werden sich auch aus den Xanthosalzen durch Ammoniakwirkung Luteosalze erzeugen lassen. Als ich eine verdünnte Lösung von Xanthosulfat mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit versetzte und dieselbe in gelinder Wärme

*) Ich ergreife hier die Gelegenheit, eine früher (diese Annalen CXXXII, 43) von mir mitgetheilte Analyse des s. g. Xanthokobaltoxalates zu berichtigen. Die Methode, welche ich zur Bestimmung des Kobaltoxyds und der salpetrigen Säure damals anwandte, habe ich später noch weiter geprüft und dieselbe bei sorgfältiger Arbeit für sehr brauchbar gefunden. Durch einen unlieben Schreibfehler findet sich auf S. 44 a. a. O. der Werth für c + s zu 44,31 angegeben, während derselbe 44,99 betragen mufs. Nach der Berechnung ist m dann = 2,973 und n = 2,977. Die Menge des Kobaltoxyds in dem Salze beträgt jetzt 30,88 pC. und die der salpetrigen Säure 14,11 pC.

Nach einer neueren Analyse dieses Salzes, wobei 10 CC. der verbrauchten Zinnlösung 0,05 Grm. Eisen oder = 0,007143 Grm. „wirksamen Sauerstoff" anzeigten, wurden für 0,38 Grm. des Oxalates 26,2 CC. Zinnlösung (corr.) verbraucht. Die Menge des wirksamen Sauerstoffs ist daher $= \frac{26{,}2\,.\,0{,}07143}{0{,}38} = 5{,}67$ pC. Es berechnet sich hieraus der Gehalt an Kobaltoxyd zu 29,41 pC., der an salpetriger Säure zu 13,47 pC. Die Theorie verlangt 29,86 pC. Kobaltoxyd und 13,67 pC. salpetrige Säure.

mehrere Tage stehen liefs, erhielt ich eine an Farbe hellere Flüssigkeit, die aufser etwas unzersetztem Xanthosulfat, Roseo- und Luteosulfat enthielt. Es verhalten sich demnach auch in dieser Beziehung die Xanthosalze wie die Roseosalze, d. h. jene sind eben nichts anderes als salpetrigsaure Roseosalze *).

*) Beiläufig will ich hier eines Versuches gedenken, welcher nicht ohne Interesse ist. Ich liefs auf eine Lösung von Pentaminchlorid nascirenden Wasserstoff einwirken, in der Hoffnung, hierdurch 1 At. Chlor aus der Verbindung eliminiren zu können und auf diese Art Salze mit einatomiger Base zu erhalten, wie solche von H. Rose und Fremy dargestellt worden sind und von Letzterem Ammoniakobaltsalze genannt. Der Procefs konnte nach folgender Gleichung verlaufen :

$$6\,(Co_2A_5Cl_3) + 3\,H_2 = 10\,(CoCl, A_3) + 2\,CoCl + 6\,HCl.$$

Als ich Wasserstoffgas in die rothe Flüssigkeit einleitete, färbte sich dieselbe nur etwas heller, im Uebrigen blieb sie unverändert. Brachte ich aber festes Pentaminsalz mit ziemlich viel Salzsäure und metallischem Zink zusammen, so erwärmte sich die Flüssigkeit stark und es trat heftige Gasentwickelung ein. Hierbei ging ein beträchtlicher Theil des Salzes in Lösung, wobei Zersetzung in der Art erfolgte, dafs sich metallisches Kobalt als schwammige Masse abschied. Das auf diese Art erhaltene Kobaltmetall besitzt eine dunkelgraue Farbe und zeigt an mehreren Stellen schwachen Metallglanz. Bei dem Trocknen giebt es eine mehr staubige Masse, welche sich in Salpetersäure mit der gröfsten Leichtigkeit auflöst. Von der Magnetnadel wird es im Vergleich zu Eisen nur schwach angezogen.

Die Lösung, aus welcher sich das Kobalt metallisch abgeschieden hatte, enthielt, aufser noch unzersetztem Aminsalz, kleine glänzende Krystallflitter von hellvioletter Farbe, die nach kurzer Zeit wieder verschwanden. Die Flüssigkeit wurde decantirt und auf dem Sandbade einige Stunden der Ruhe überlassen; nach dieser Zeit erschien dieselbe in Folge eines darin fein suspendirten Niederschlages gelbroth. Der gelbe Niederschlag, welcher sich in der Kälte gut absetzte, zeigte eine merkwürdige Beständigkeit gegen Natron- und Kalilauge; selbst beim Kochen wurde er dadurch nicht zerlegt. Warme Salzsäure veränderte ihn ebenfalls nicht, wohl aber augenblicklich concentrirte Schwefelsäure. Aus diesem Verhalten schliefse ich, dafs dieser Körper das Ammoniak-Analogon des von Fischer beschriebenen salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kali's ist, worüber O. L. Erdmann (Journ. f. pract.

Die Xanthosalze lassen sich auch noch auf andere Art in Luteosalze überführen. Erhitzt man eine concentrirte Lösung von s. g. Xanthonitrat, in welcher man eine diesem Salze gleiche Menge Salmiak aufgelöst hat, mit starker Salzsäure, so erhält man Roseo- und Luteochlorid. Verwendet man an Stelle der concentrirten Säure verdünntere, etwa von 1,12 spec. Gew. und läfst man die Procedur ungefähr bei einer Temperatur von 60° C. einige Tage lang vor sich gehen, so kann man die Bildung von Roseokobaltchlorid fast ganz vermeiden. Die Wirkung der concentrirten Salzsäure versinnlicht folgende Gleichung :

$$2\,\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2A_5}\\ \overset{'}{N\Theta(N\Theta_2)_2}\end{matrix}\Big\}\Theta_3 + 5\,HCl + A\Big\}HCl$$

$$= \begin{matrix}\overset{'''}{Co_2A_5}\\ Cl_3\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}\overset{'''}{Co_2A_5}\\ Cl_3\end{matrix}\Big\} + 3\,H_2\Theta + 2\,N\Theta\Big\}\Theta + 2\,\begin{matrix}N\Theta_2\\ N\Theta_2\end{matrix}\Big\}\Theta.$$

Luteosalz erhält man ferner, wenn man die ganz concentrirten Lösungen von s. g. Xanthonitrat und Ammonsulfat mit einander vermischt und nach Zusatz von Salzsäure gewöhnlicher Stärke erwärmt; es resultirt so Luteosulfat und Luteochlorid, in der Regel aufserdem noch etwas Roseosalz. Statt

---

Chem. XCVII, 385 ff.) vor Kurzem berichtet hat. Sollte sich dieser Schlufs als richtig erweisen, so würden wir in der Einwirkung von Wasserstoff auf Pentaminsalz oder im Allgemeinen Aminsalz eine interessante, ganz neue Bildungsweise von Nitriten haben. Da ich die Versuche in dieser Richtung noch nicht weiter geführt habe und auch die Hexaminsalze u. s. w. noch einer gleichen Behandlung unterwerfen will, so habe ich Gelegenheit, auf diesen Punkt später ausführlicher zurückzukommen und betrachte daher diese Mittheilung noch als eine vorläufige. — Zum Schlusse will ich noch bemerken, dafs das rosenroth gefärbte Filtrat vom erwähnten gelben Körper auf Zusatz eines gleichen Volums Wasser einen starken weifsen flockigen Niederschlag lieferte, der in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist und eine besondere Zinkverbindung darzustellen scheint.

schwefelsauren Ammoniaks und Salzsäure kann man mit demselben Erfolge auch Salmiak und Schwefelsäure verwenden. Wie rasch sich die Xanthosalze in Luteosalze verwandeln können, läfst sich am Besten durch folgenden Versuch zeigen. Man giebt in ein Proberöhrchen eine Messerspitze voll Xanthonitrat, darauf etwa 5 CC. gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit und erwärmt. Zu der rothbraunen Auflösung fügt man nun eine concentrirte Lösung von Natriumpyrophosphat, erwärmt noch ein paar Secunden und schüttelt um. Die ganze Flüssigkeit füllt sich nun fast augenblicklich mit prächtig glänzenden kleinen blafsgelb erscheinenden Krystallflittern, welche sehr wahrscheinlich die Verbindung repräsentiren, welche ich an einem früheren Orte beschrieben habe. Ich bin mit der Analyse dieses Luteosalzes, so wie mit denen anderer, die ich dargestellt habe, noch beschäftigt, und werde dieselben zur gelegenen Zeit mittheilen.

Dieses sind in der Hauptsache die Resultate meiner Untersuchungen über die Bildungsweisen einiger Kobaltamine; eine Reihe anderer bedarf noch genauerer, bestätigender Prüfung, welche ich bald vorzunehmen gedenke.

Vielleicht werden meine weiteren Untersuchungen noch geeigneter sein, den über die rationelle Zusammensetzung dieser merkwürdigen Körper ausgebreiteten Schleier zu entziehen, und wäre mein Streben nach Aufklärung in dieser Beziehung dann kein vergebliches gewesen.

Chemisches Laboratorium in Wiesbaden, November 1866.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

15. Ueber die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile;

von *C. Engler* *).

In einer früheren Abhandlung **) habe ich die Verbindungen beschrieben, welche durch Einwirkung von Brom auf Acetonitril und Benzonitril entstehen. Wenn ich beim Vergleichen des äufserlichen Verlaufs der Reaction bei der Einwirkung des Broms auf Acetonitril und auf Propionitril in der oben citirten Abhandlung die Vermuthung aussprach, dafs das Brom in anderer Weise auf Acetonitril wirke als auf Propionitril, so habe ich mich dem entgegen im Verlaufe meiner Untersuchungen überzeugt, dafs die scheinbar energischere Wirkung des Broms auf Propionitril nur von einer geringen Beimengung des Propionitrils, das ich auf anderem Wege darstellte als das Acetonitril, herrührte, und dafs die Einwirkung des Broms auf das Propionitril ganz in derselben Weise verläuft, wie beim Acetonitril.

Bromwasserstoffsaures Brompropionitril. — Das zur Darstellung dieser Verbindung verwendete Propionitril wurde nach der Methode, die R. Otto ***) angiebt, gewonnen. Ich erhielt auf diese Weise ein bei 98° siedendes, verhältnifsmäfsig sehr reines Propionitril. Trotzdem dieses Präparat bei der Analyse gut stimmende Werthe ergab, mufs demselben

*) Auszug aus der Habilitationsschrift.

**) Diese Annalen CXXXIII, 137.

***) Daselbst CXVI, 196.

dennoch eine ganz geringe Menge eines Stoffes beigemengt sein, der die Einwirkung des Broms bedeutend erleichtert, denn nur dadurch scheint es mir erklärlich, dafs die Einwirkung des Broms auf Propionitril, das aus Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kali erhalten wurde, leichter von Statten geht als auf das Acetonitril und Propionitril, welches ich aus Acetamid resp. Propionamid mit wasserfreier Phosphorsäure darstellte. Eben so wirkt auch das Brom viel leichter auf Acetonitril, das aus methylschwefelsaurem Salz mit Cyankalium erhalten wurde, als auf dasjenige aus Acetamid und Phosphorsäure, ein deutlicher Beweis, dafs bei der ersteren Art der Darstellung der Nitrile irgend ein Product entsteht, das trotz des Reinigungsprocesses den Nitrilen in geringer Menge beigemengt bleibt und die Einwirkung des Broms befördert. Das Endresultat der Reaction war aber, ob nun das Brom stärker oder schwächer einzuwirken schien, immer ganz dasselbe.

Zur Darstellung des bromwasserstoffsauren Brompropionitrils erhitzte ich 10 Theile Propionitril mit 1 Theil Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, bis die Bromdämpfe im oberen Theil der Röhre vollkommen verschwunden waren, was gewöhnlich schon in einer Stunde der Fall war, und fügte zu diesem Producte allmälig noch so viel Brom, dafs auf ein Molecul Propionitril nahezu ein Molecul Brom kam. Die Einwirkung des Broms geht, wenn dieselbe durch den ersten Theil des letzteren, das anfangs zugesetzt wurde, einmal eingeleitet ist, beinahe immer vor sich, ohne dafs man weiter zu erhitzen braucht. Das Product der Einwirkung ist eine in der Kälte feste Masse, und über der letzteren im oberen Theil der Röhre zeigen sich in der Regel sublimirte Krystalle der neuen Verbindung. Bromwasserstoffsäure trat bei dieser Einwirkung nur ganz selten und in äufserst geringen Mengen auf. Setzt man dem Propionitril

nur die Hälfte oder noch weniger der oben angegebenen Menge von Brom zu und erhitzt, so scheidet sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten ebenfalls die neue Verbindung in Form einer krystallinischen Masse aus. Zur Analyse wurde einerseits ein Theil dieses krystallinischen Niederschlages, den ich durch rasches Abpressen von der Mutterlauge befreite, andererseits ein Präparat verwandt, welches ich durch Sublimation aus dem ersteren ganz nach derselben Methode herstellte, wie ich diese früher bei der Darstellung der Verbindung des Broms mit Acetonitril beschrieben habe. Vor Allem ist es bei der so leichten Zerfliefslichkeit dieser Verbindungen nothwendig, dieselben so viel möglich vor Feuchtigkeit zu schützen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2566 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,01572 Stickstoff.

II. 0,5094 Grm. gaben 0,3137 Kohlensäure und 0,1475 Wasser.

III. 0,5596 Grm. gaben 0,3342 Kohlensäure und 0,1565 Wasser.

IV. 0,3063 Grm. gaben 0,0791 Wasser.

V. 0,3419 Grm. gaben 0,5950 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel NC^8H^4Br, HBr	Gefunden		
N	6,51	6,88	—	—
C	16,74	16,79	16,29	—
H	2,33	3,21	3,10	2,86
Br	74,42	74,05	—	—

Obgleich ich die Analyse mit möglichster Sorgfalt ausgeführt habe, ergaben sich, wie obenstehende Zahlen zeigen, dennoch zum Theil nicht unerhebliche Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Werthen. Es ist aber kaum möglich, genauere Analysen zu erhalten; denn während des Einbringens der Substanz in die Verbrennungsröhre ist es nicht zu vermeiden, dafs dieselbe bei ihrer enormen Zersetzbarkeit an feuchter Luft Wasser anzieht und, wie man

dabei immer bemerken kann, Dämpfe von Bromwasserstoffsäure abgiebt. Daher wohl auch der zu hohe Wasserstoff- und zu niedrige Bromgehalt, der sich bei der Analyse ergab.

Das bromwasserstoffsaure Brompropionitril ist eine an der Luft sehr zerfliefsliche krystallinische Masse, die bei 64° schmilzt und bei 72° anfängt zu sublimiren. Es ist nicht möglich, die Sublimation ohne Zersetzung auszuführen; immer wird ein Theil der Verbindung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure in Bromammonium und Kohle zerlegt. Das reine Sublimat bildet sternförmig gruppirte Krystallkrusten, die in reinem Zustand weifs, meist aber mit einem Stich in's Gelbe erscheinen. Läfst man die Verbindung an feuchter Luft zerfliefsen, so zersetzt sie sich dabei unter Bildung von Bromammonium und Bromwasserstoff, so wie eines neuen Körpers, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Die Wirkung des Broms auf Propionitril ist demnach von der Wirkung des Chlors auf dieselbe Verbindung in so fern verschieden, als bei der Einwirkung des Chlors auf Propionitril 2 Atome Wasserstoff, bei der des Broms nur 1 Atom Wasserstoff substituirt werden, und sich die bei der Bildung des Brompropionitrils entstehende Bromwasserstoffsäure wieder mit dem gebromten Propionitril zu einem Molecul vereinigt, während die bei der Entstehung des Dichlorpropionitrils sich bildende Chlorwasserstoffsäure, wie R. Otto *) zeigte, frei wird.

$$NC^3H^5 + 2\,Cl^2 = NC^3H^4Cl^2 + 2\,HCl$$
$$NC^3H^5 + Br^2 = NC^3H^4Br,\ HBr.$$

Wenn derartige Fälle eines so verschiedenen Verhaltens der Chlor- und Bromwasserstoffsäure auch sehr selten zu sein scheinen, so ist der angeführte zum mindesten nicht vereinzelt, denn auch die Blausäure, welche auch als Nitril

*) Diese Annalen CXVI, 196.

der Ameisensäure aufgefafst werden kann, hat die Eigenschaft, sich mit Bromwasserstoffsäure zu vereinigen, während eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Blausäure bis jetzt nicht erhalten werden konnte. — Brom wirkt auch auf *Butyronitril*, das aus Butyramid mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt wurde, in der Wärme ein und bildet damit eine sublimirbare, in ihren Eigenschaften ganz mit dem bromwasserstoffsauren Brompropionitril übereinstimmende Verbindung, deren Analyse ich nicht ausgeführt habe. Das Verhalten derselben ist aber dem des bromwasserstoffsauren Brompropionitrils so analog und die Zersetzung mit Wasser verläuft in so entsprechender Weise, wie bei jener Verbindung, dafs ihr unzweifelhaft die Formel NC^4H^6Br, HBr, also auch die Benennung *bromwasserstoffsaures Brombutyronitril* zukommt. Die Zersetzung, welche diese Verbindung mit Wasser erleidet, werde ich weiter unten besprechen.

Einwirkung von Wasser auf die bromwasserstoffsauren Bromnitrile. — Ich hatte in meiner früheren Abhandlung *) einen Körper beschrieben, den ich durch Einwirkung von Wasser auf bromwasserstoffsaures Bromacetonitril (Acetonitrildibromid, wie ich es dort nannte) erhielt. Ich war nach den Resultaten, die mir die zu jener Zeit angestellten Analysen ergaben, nicht im Stande, eine rationelle Formel für diese Verbindung aufzustellen. Nachdem ich aber die entsprechende Verbindung des Propionitrils dargestellt und analysirt hatte, kam ich auch zur richtigen Anschauung über diese Verbindung. Dieselbe ist *Dimonobromacetamid* $N\left\{\begin{matrix}C^2H^2BrO\\C^2H^2BrO\\H\end{matrix}\right.$ und war, als ich sie untersuchte, noch mit etwas Bromammonium, das sich bei der Darstellung desselben immer mitbildet, verunreinigt. Daher auch der zu hohe Stickstoff- und Bromgehalt, den ich bei

*) Diese Annalen CXXXIII, 137.

der Analyse erhielt. Ich habe defshalb diese Verbindung nochmals untersucht. Zu diesem Zwecke wurde das Product der Einwirkung von 3 Theilen Brom mit 1 Theil Acetonitril, nachdem es vorher auf dem Wasserbade erwärmt worden war, in wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt bis eine bleibende Trübung dadurch entstand, und die nach einiger Zeit sich abscheidenden langen Krystallnadeln abfiltrirt, mit Wasser sehr gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2925 Grm. gaben bei der Bestimmung des Stickstoffs mit Natronkalk als Ammoniak 0,01747 Stickstoff.

II. 0,3344 Grm. gaben 0,2282 Kohlensäure und 0,0623 Wasser.

III. 0,3841 Grm. gaben 0,5600 Bromsilber.

Berechnet nach der Formel $N(C^2H^2BrO)^2H$

N	5,41
C	18,53
H	1,93
Br	61,77

Gefunden					
bei d. letzten Analyse		bei der früheren Analyse			
N	5,97	N	7,15	7,20	—	—
C	18,61	C	18,72	18,81	18,50	19,11
H	2,06	H	—	2,12	2,13	2,00
Br	62,04	Br	62,63	63,08	—	—

Wenn auch die Werthe, welche die letzte Analyse ergab, noch immer nicht sehr genau mit den berechneten übereinstimmen, so rührt diese Ungenauigkeit wohl von einer geringen Spur von Monobromacetamid her, das von dem Dimonobromacetamid nicht absolut getrennt werden konnte. Zur Bestätigung dieser Formel beziehe ich mich aufserdem auf die Analyse der folgenden Verbindung, die mit der eben beschriebenen homolog ist und deren Analyse befriedigende Resultate ergab.

Das Dimonobromacetamid schmilzt bei 98° und fängt bei 130° an sich zu zersetzen. Die übrigen Eigenschaften wurden in der früheren Abhandlung schon beschrieben.

Dimonobrompropionamid wurde erhalten durch Schmelzen des Productes der Einwirkung gleicher Molecule von Brom und Propionitril an der Luft, Kochen der wieder erkalteten festen Masse mit Wasser und Abfiltriren der siedendheifsen Lösung, aus der sich beim Erkalten die neue Verbindung in Form eines aus nadelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlags abscheidet. Bei dieser Operation entweicht immer ein die Augen und die Haut äufserst stark reizendes Gas, weshalb es nothwendig ist, sich während derselben vor den entweichenden Dämpfen zu schützen. Durch Ablaufenlassen der Mutterlauge, Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren in Alkohol wurde ein weifses, dem Ansehen nach asbestartiges Präparat erhalten, das ich nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterwarf.

I. 0,2605 Grm. gaben bei der Bestimmung des Stickstoffs mit Natronkalk als Ammoniak 0,01315 Stickstoff.

II. 0,1979 Grm. gaben 0,1824 Kohlensäure und 0,0595 Wasser.

III. 0,2352 Grm. gaben 0,2173 Kohlensäure und 0,0704 Wasser.

IV. 0,2056 Grm. gaben 0,1923 Kohlensäure und 0,0602 Wasser.

V. 0,2700 Grm. gaben 0,3505 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel $N(C^3H^4BrO)^2H$	Gefunden		
N	4,88	5,04	—	—
C	25,09	25,13	25,22	25,51
H	3,14	3,34	3,32	3,19
Br	55,74	55,24	—	—

Das Dimonobrompropionamid schmilzt bei 148° und fängt bei 152° an sich zu zersetzen. Es bildet weifse, nadelförmige Krystalle, wie es scheint des klinorhombischen Systems, die leicht in Alkohol und Aether, in kaltem Wasser beinahe

unlöslich sind. In siedendem Wasser löst sich die Verbindung ziemlich leicht auf und fällt aus heifs gesättigter Lösung beim Erkalten in Form eines krystallinischen Niederschlags. Die alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wie auch das Monobromacetamid, keinen Niederschlag. Beim längeren Kochen mit Wasser erleidet es eine weitergehende Zersetzung, so dafs es bei der Darstellung desselben gerathen ist, das Wasser nur zu erhitzen, bis es den Siedepunkt erreicht hat. Noch leichter zersetzt sich das Dimonobromacetamid mit heifsem Wasser. Aus diesem Grunde mufste ich zur Darstellung des letzteren einen etwas anderen Weg einschlagen, als für das Dimonobrompropionamid.

Beim Erhitzen mit wässerigem mäfsig concentrirtem Kalihydrat bildet sich aus dem Dimonobrompropionamid unter Abscheidung von Ammoniak und Bromkalium das *Kalisalz* einer neuen Säure. Zur Isolirung dieser Säure leitete ich durch die alkalische Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäure, bis alles freie Kali neutralisirt war, dampfte zur Trockne auf dem Wasserbade ein und extrahirte mit absolutem Alkohol. Nach einigemaliger Wiederholung dieser Operation erhielt ich das Kalisalz der neuen Säure ziemlich frei von bromwasserstoffsaurem und kohlensaurem Salz. Leider konnte dasselbe aber nicht in Krystallen erhalten werden, denn es bildet unter allen Umständen nur eine harzartige Masse. Durch Zersetzen des Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure, Schütteln mit Aether und Verdampfen der dadurch erhaltenen ätherischen Lösung der Säure auf dem Wasserbade erhielt ich diese letztere in Form einer dicken Flüssigkeit, über deren Eigenschaften ich mir die weiteren Mittheilungen vorbehalte.

Bis jetzt habe ich nur das *Silbersalz* derselben dargestellt, durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit

frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd, das sich darin unter Brausen auflöst. Durch Abfiltriren vom überschüssigen kohlensauren Silberoxyd und Abdampfen des Filtrates erhielt ich das neue Silbersalz in Form nadelförmiger Krystallchen, deren Analyse folgende Werthe ergab:

I. Angewandt: 0,1834 Grm. Diese gaben 0,1769 Kohlensäure und 0,0684 Wasser. Bei derselben Analyse wurde auch das Silber durch Wägen des Schiffchens vor und nach der Verbrennung bestimmt. Das Gewicht des Silbers betrug 0,0681 Grm.

II. 0,1973 Grm. gaben 0,1917 Kohlensäure, 0,0734 Wasser und 0,0953 Silber.

Daten, welche ziemlich genau mit der Formel eines Silbersalzes der Zusammensetzung $C^5H^9AgO^3$ stimmen.

	Berechnet nach der Formel $C^5H^9AgO^3$	Gefunden
C	26,67	26,30-26,49
H	4,00	4,13-4,14
Ag	48,00	48,03-48,30.

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, löslicher in heifsem, aus welchem es beim Erkalten der gesättigten Lösung meist in Form von warzenförmigen Complexen kleiner Krystallnädelchen sich ausscheidet. Bei der Darstellung des Salzes ist dasselbe möglichst vor dem Lichte zu schützen, denn besonders beim Abdampfen seiner Lösungen tritt unter starker Schwärzung leicht Reduction des Silberoxyds ein.

Mehrere andere Salze dieser Säure, deren Darstellung ich versuchte, so das Kalk-, Baryt-, Zink- und Cadmiumsalz, konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Ich enthalte mich vorerst jeder weiteren Angaben über die Bildung und den chemischen Character dieser Säure. Diese Frage bedarf zu ihrer Lösung noch eines eingehenden Studiums der bei der Bildung der Säure vor sich gehenden Reaction, sowie ihres chemischen Verhaltens.

Das *Dimonobrombutyramid* stellte ich ganz auf dieselbe Weise dar, wie das Dimonobrompropionamid, und erhielt dabei eine Verbindung, welche ihren schon beschriebenen Homologen dem äufseren Ansehen und Verhalten nach sehr ähnlich ist. Eine Elementaranalyse dieser Verbindung ergab folgende Werthe:

0,1812 Grm. gaben 0,2007 Kohlensäure und 0,0674 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $N(C^4H^6BrO)^2H$	Gefunden
C	30,47	30,21
H	4,12	4,14.

Bezüglich der Constitution der Verbindungen, welche ich durch Einwirkung von Brom auf die Nitrile erhielt, will ich noch Folgendes bemerken.

Ich betrachtete in meiner früheren Abhandlung die Verbindung, welche durch Einwirkung von Brom auf die Nitrile entsteht, als Dibromid. Von dieser Ansicht bin ich abgekommen, weil durch dieselbe der Thatsache, dafs die beiden Atome Brom verschieden stark gebunden sind, so wie der erst jetzt erkannten Art und Weise der Umsetzung dieser Verbindungen mit Wasser nicht Rechnung getragen ist. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung der durch Einwirkung von Brom auf die Nitrile erhaltenen Verbindungen mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so wird dadurch nur etwa die Hälfte des Broms ausgefällt, ein Beweis, dafs die beiden Atome Brom verschieden stark gebunden sind, dafs denselben eine verschiedene Stellung zukommt. Ferner läfst sich die Bildung der Dimonobromamide viel leichter erklären, wenn man besagte Verbindungen als bromwasserstoffsaure Bromnitrile betrachtet. Da es erwiesen ist, dafs die Nitrile sich nicht mit Salzsäure vereinigen, so ist anzunehmen, dafs Verbindungen von Bromwasserstoff-

säure mit Nitrilen, besonders aber mit gebromten Nitrilen, nur sehr loser Natur sein können, so dafs dieselben schon durch Wasser in Bromwasserstoffsäure und ein Monobromnitril, oder auch gleich in ein Monobromamid zerlegt würden, ein Verhalten, das demjenigen des salzsauren Dichlorphenylamins, welchem durch Wasser ebenfalls schon die Salzsäure entzogen wird, ganz analog wäre. Die grofse Neigung der Bromwasserstoffsäure, mit Ammoniak Bromammonium zu bilden, kann dann bewirken, dafs 2 Molecule des gebildeten Monobromnitrils oder Monobromamids, ersteren Falls bei Gegenwart von Wasser, in ein secundäres Amid und Bromammonium zerfallen, so dafs hiernach die Reaction in zwei Phasen verliefe:

$$NC^2H^2BrHBr = NC^2H^2Br + HBr;$$

$$2(NC^2H^2Br) + HBr + 2(H^2O) = N\begin{cases} C^2H^2BrO \\ C^2H^2BrO \\ H \end{cases} + NH^4Br.$$

Ich erinnere hierbei an die Einwirkung von Salzsäure auf Acetamid, wobei, wie Strecker gefunden hat, aus einem Monamid unter Bildung von Salmiak ebenfalls ein Diamid, das Diacetamid, entsteht.

$$2\left(N\begin{cases} C^2H^3O \\ H \\ H \end{cases}\right) + HCl = N\begin{cases} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{cases} + NH^4Cl.$$

Ganz dieselbe Umsetzungsweise läfst sich auf die Bildung meiner Diamide anwenden, denn man kann auch annehmen, es bilde sich bei der Einwirkung des Wassers auf das bromwasserstoffsaure Bromnitril gleich ein gebromtes Monamid

$$NC^2H^2BrHBr + H^2O = N\begin{cases} C^2H^2BrO \\ H \\ H \end{cases} + HBr,$$

und zwei Molecule dieses Monamids setzten sich durch die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure in ein Diamid und Bromammonium um:

$$2\left(N\left\{\begin{matrix}C^2H^2BrO\\H\\H\end{matrix}\right.\right) + HBr = N\left\{\begin{matrix}C^2H^2BrO\\C^2H^2BrO\\H\end{matrix}\right. + NH^4Br.$$

Schliefslich will ich noch die Beziehungen hervorheben, die zwischen den Verbindungen, welche ich durch Einwirkung von Brom auf die Nitrile der Fettsäurereihe, und denjenigen, welche R. Otto *) aus dem Propionitril mit Chlor erhalten hat, bestehen.

Chlor bildet mit Propionitril zwei isomere Verbindungen, in welchen je 2 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind:

$$NC^3H^5 + 2\,Cl^2 = NC^3H^3Cl^2 + 2\,HCl,$$

ferner Dichlorpropionamid:

$$N\left\{\begin{matrix}C^3H^3Cl^2O\\H\\H\end{matrix}\right.,$$

dessen Bildung wohl durch die Gegenwart von Wasser in dem Propionitril oder dem Chlor bedingt ist.

Brom bildet — und dasselbe giebt für die übrigen Nitrile dieser Reihe — mit trockenem Propionitril nur bromwasserstoffsaures Brompropionitril

$$NC^3H^5 + Br^2 = NC^3H^4BrHBr$$

und dieses giebt mit Wasser Dimonobrompropionamid:

$$N\left\{\begin{matrix}C^3H^4BrO\\C^3H^4BrO.\\H\end{matrix}\right.$$

Ob aus dem Propionitril mit Brom bei Gegenwart von Wasser ähnliche complicirte Verbindungen entstehen, wie sie R. Otto unter diesen Umständen mit Chlor erhielt, habe ich nicht untersucht.

Halle, den 15. November 1866.

---

*) Diese Annalen CXXXII, 185.

16. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Trichlorhydrin;

von *Demselben* *).

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Trichlorhydrin wurde nach der Methode von Carius durch Behandeln von Glycerin mit Halbchlorschwefel und des dadurch erhaltenen Dichlorhydrins mit Phosphorsuperchlorid dargestellt. Ich erhielt auf diese Weise nach mehrmaligem Waschen des Productes mit Wasser ein reines, bei 158° siedendes Präparat, und ich kann diese Methode zur Darstellung von Trichlorhydrin als die bei Weitem bequemste empfehlen. Da es übrigens bei der Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Glycerin sehr wesentlich ist, dafs die beiden Flüssigkeiten, weil sie sich nicht in einander lösen, heftig umgeschüttelt werden, bediente ich mich für die Einwirkung eines geräumigen Kolbens, auf welchem eine lange Glasröhre befestigt war. Das Umschütteln kann mit diesem Apparat sehr leicht bewerkstelligt werden, ohne dafs damit ein Verlust an Ausbeute verbunden ist; denn die bei der Reaction thätigen und entstehenden Flüssigkeiten haben einen so hohen Siedepunkt, dafs durch die Röhre nur Salzsäure und schweflige Säure entweichen.

Dimonochlorallylamin. — Ein Volumen Trichlorhydrin wurde mit 7 bis 8 Volumen Alkohol gemengt, das Gemische mit Ammoniakgas gesättigt und in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° erhitzt. Nach 3 bis 4 Tagen war in den Röhren sehr viel Salmiak abgeschieden, welcher mit der Base das einzige Product der Einwirkung von Ammoniak auf Trichlorhydrin ist. Der flüssige Inhalt der Röhren wurde von

*) Auszug aus der Habilitationsschrift.

dem Salmiak abgegossen, mit Salzsäure übersättigt und von dem in manchen Fällen noch nicht vollständig zersetzten Trichlorhydrin entweder durch Absetzenlassen oder durch Filtration getrennt. Durch Eindampfen der salzsauren Lösung bis zur Trockne, Ausziehen mit absolutem Alkohol und mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurde das salzsaure Salz der Base, das in Alkohol sehr leicht löslich ist, von dem Salmiak vollständig getrennt. Bei Behandlung dieses salzsauren Salzes mit mäfsig concentrirter Kalilauge schied sich die Base in Form einer ölartigen Flüssigkeit über der Kalilauge ab. Da die sich zuerst abscheidende ölartige Flüssigkeit noch sehr viel salzsaures Salz eingeschlossen enthält, ist es nothwendig, dieselbe mit der Kalilauge öfters durchzuschütteln. Nachdem hierauf die Base mittelst eines Scheidetrichters oder einer Pipette von der Kalilauge getrennt war, wurde sie der Destillation unterworfen, das Destillat mit Wasser einigemal gewaschen, mit geschmolzenem kohlensaurem Kali getrocknet und schliefslich noch einmal destillirt.

Dieses Product gab mir bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0,1838 Grm. ergaben bei der Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalkes 0,01572 Stickstoff.

II. 0,2144 Grm. gaben 0,3418 Kohlensäure und 0,1139 Wasser*).

III. 0,1518 Grm. gaben 0,2413 Kohlensäure und 0,0779 Wasser.

IV. 0,1968 Grm. gaben 0,3112 Kohlensäure und 0,0960 Wasser.

V. 0,1799 Grm. gaben bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk 0,3130 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $NC^6H^9Cl^2$		Gefunden			
N	8,43	8,55	—	—	
C	43,37	43,47	43,36	43,12	
H	5,43	5,90	5,70	5,41	
Cl	42,77	43,04	—	—	

*) Chlor und Brom halte ich bei meinen Analysen durch eine Lage metallischen Kupfers zurück.

Die Base, welcher demnach die empirische Formel $NC^6H^9Cl^2$ zukommt, ist das Dimonochlorallylamin $N\left\{\begin{matrix}C^3H^4Cl\\C^3H^4Cl\\H\end{matrix}\right.$, die der Base von Simpson *) $N\left\{\begin{matrix}C^3H^4Br\\C^3H^4Br\\H\end{matrix}\right.$, welche dieser durch Einwirkung von Ammoniak auf Allyltribromid erhielt, entsprechende Verbindung. Ich schlage *deſshalb* die Bezeichnung Dimonochlorallylamin für diese Verbindung vor, weil Dichlorallylamin die Benennung für die Base $N\left\{\begin{matrix}C^3H^3Cl^2\\H\\H\end{matrix}\right.$ ist. Dasselbe gilt auch für die bromhaltige Base von Simpson.

Da sich diese Base nicht ohne Zersetzung destilliren läfst, so war es mir nicht möglich, ihren Siedepunkt genau zu bestimmen. Analysirt habe ich den Theil des Destillationsproductes, der zwischen 185 und 195° überging. Am Constantesten scheint er mir bei 194° zu sein. Das Dimonochlorallylamin ist eine schwere, ölartige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die in Wasser nur wenig löslich ist. Doch werden noch durch diese sehr verdünnte Lösung Kupfer- und Silbersalze gefällt. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es hat den Geruch der meisten flüchtigen organischen Stickstoffbasen, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, was man sehr leicht an den Nebeln erkennen kann, die ein der Oberfläche dieser Base genäherter, mit Salzsäure befeuchteter Glasstab zeigt.

Salzsaures Dimonochlorallylamin. — Das Dimonochlorallylamin löst sich leicht in Säuren auf und bildet mit denselben zerfliefsliche Salze, von welchen ich das salzsaure Salz näher untersucht habe. Ich erhielt diese Verbindung

*) Diese Annalen CIX, 362.

durch Lösen der reinen Base in Salzsäure und Verjagen der überschüssigen Salzsäure im Wasserbade. Löst man die auf diese Weise erhaltene Masse in absolutem Alkohol auf und verdampft diesen wieder auf dem Wasserbade oder unter der Luftpumpe, so erhält man das Salz in Form einer krystallinischen Masse, deren Analyse folgende Werthe ergab:

I. 0,2241 Grm. gaben 0,2893 Kohlensäure und 0,1022 Wasser.

II. 0,2010 Grm. gaben 0,4201 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $N(C^3H^4Cl)^3H^2Cl$	Gefunden
N	6,91	—
C	35,56	35,22
H	4,94	5,04
Cl	52,59	52,93
	100,00.	

Das salzsaure Dimonochlorallylamin krystallisirt in nadelförmigen, in Wasser, sowie in Alkohol und einem Gemisch von Alkohol und Aether löslichen Kryställchen. Es ist aus wässeriger Lösung kaum krystallinisch zu erhalten, schmilzt schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade und zerfliefst an der Luft. Ueberhaupt sind alle Salze des Dimonochlorallylamins, welche ich untersucht habe (oxalsaures und schwefelsaures Salz), in Wasser sehr leicht löslich, zerfliefsen an der Luft und können nicht leicht krystallisirt erhalten werden. Immer aber erstarren die geschmolzenen Salze, sofern sie rein sind, beim Erkalten krystallinisch.

Salzsaures Dimonochlorallylamin-Platinchlorid. — Versetzt man die Lösung des Dimonochlorallylamins in einem Gemisch von Alkohol und Aether mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so fällt die Doppelverbindung in Form eines krystallinischen, schön gelben Niederschlages aus, der nach vollständigem Auswaschen mit Alkohol und Aether und Trocknen bei 100 bis 103° folgende Zusammensetzung zeigte:

I. 0,2750 Grm. gaben 0,1923 Kohlensäure und 0,0700 Wasser.
II. 0,2278 Grm. gaben 0,1529 Kohlensäure und 0,0574 Wasser.
III. 0,2267 Grm. gaben 0,4387 Chlorsilber.
IV. 0,1802 Grm. gaben 0,0483 Platin.

Berechnet nach der Formel $N(C^3H^4Cl)^2H^2Cl, PtCl^2$		Gefunden	
N	3,76	—	—
C	19,33	19,07	18,30
H	2,68	2,83	2,80
Cl	47,65	47,92	—
Pt	26,58	26,80	—

Dieses Platinsalz löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und ist beinahe unlöslich in Aether. Aus der wässerigen und alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in Form von kleinen nadelförmigen Krystallen ab. Das Salz scheint nicht sehr beständig zu sein, denn schon beim Erhitzen der Lösung desselben in wässerigem Alkohol auf dem Wasserbade wird es zersetzt und beim Eindampfen bleibt eine nicht krystallisirbare, harzige Masse, deren Bildungsweise und Zusammensetzung nicht ermittelt wurde. Jedenfalls ist die Entstehung derselben mit der Ausscheidung von Salzsäure verbunden, denn sobald Zersetzung des Platinsalzes eintritt, kann freie Salzsäure in der Lösung nachgewiesen werden. Das Platinsalz ist überhaupt nicht leicht ganz rein zu erhalten, denn es fängt, wenn es sich in Lösung befindet oft schon beim Erhitzen unter 100° an, sich zu zersetzen, und man kann in diesem Falle unter dem Mikroscop neben den nadelförmigen Kryställchen des salzsauren Dimonochlorallylamin-Platinchlorids immer Krystalle von Platinsalmiak erkennen.

Dimonochlorallyläthylamin wird erhalten durch Behandeln des Dimonochlorallylamins mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren. Zur Darstellung jener Base mengte ich Dimonochlorallylamin mit einem grofsen Ueberschufs von Jod-

äthyl und erhitzte das Gemisch der beiden Flüssigkeiten ungefähr 10 Stunden im Wasserbade. Nach dem Erkalten der Röhren schied sich die Jodverbindung des Dimonochlorallyläthylammoniums als krystallinische Masse aus dem Jodäthyl ab. Dieselbe wurde möglichst gut von dem Jodäthyl getrennt, das überschüssige Jodäthyl auf dem Wasserbade verjagt und mit Kalihydrat behandelt. Die neue Base schied sich dabei wie die vorher beschriebene in Form ölartiger Tropfen ab und sammelte sich über der Kalilauge an. Nach dem Waschen und Trocknen derselben mit geschmolzenem kohlensaurem Kali wurde sie destillirt. Die Base gab bei der Analyse folgende Werthe :

I. 0,1827 Grm. gaben 0,3289 Kohlensäure und 0,1152 Wasser.
II. 0,2102 Grm. gaben 0,3828 Kohlensäure und 0,1361 Wasser.
III. 0,2014 Grm. gaben 0,3011 Chlorsilber.
IV. 0,2555 Grm. gaben 0,3801 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $N(C^3H^4Cl)^2C^2H^5$		Gefunden	
N	7,23	—	—
C	49,48	49,09	49,66
H	6,70	6,97	7,19
Cl	36,59	36,98	36,80.

Hiernach wurde in dem Dimonochlorallylamin durch Behandlung mit Jodäthyl, wie dies gewöhnlich der Fall ist, ein ammoniakalisches Wasserstoffatom ersetzt und die neue Base ist Dimonochlorallyläthylamin $N\begin{cases}C^3H^4Cl\\C^3H^4Cl\\C^2H^5\end{cases}$. Dasselbe hat mit dem Dimonochlorallylamin sehr viel Aehnlichkeit. Es theilt mit ihm den Geruch, die Schwerlöslichkeit in Wasser, die Zerfliefslichkeit seiner Salze. Es löst sich wie jenes leicht in Alkohol und Aether auf und diese Lösungen zeigen wie die des Dimonochlorallylamins entschieden alkalische Reaction. Einen constanten Siedepunkt zeigt auch diese Verbindung nicht, indem auch sie sich bei der Destillation

in ganz geringer Menge zu zersetzen scheint. So viel ich übrigens beobachten konnte, liegt der Siedepunkt nicht weit über 200°.

Salzsaures Dimonochlorallyläthylamin. — Durch Abdampfen der Lösung der oben beschriebenen Base in Salzsäure auf dem Wasserbade, Wiederlösen des Rückstandes in Alkohol und abermaliges Abdampfen erhält man das salzsaure Salz in Form von nadelförmigen Kryställchen, deren Chlorbestimmung folgendes Resultat ergab:

0,3471 Grm. gaben 0,6513 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $N(C^3H^4Cl)^2C^2H^5HCl$		Gefunden
Cl	46,20	46,43.

Dieses salzsaure Salz ist von dem salzsauren Dimonochlorallylamin dem äufseren Aussehen nach nicht zu unterscheiden. Obgleich übrigens an der Luft auch etwas zerfliefslich, ist es doch in Wasser sowie in Alkohol entschieden schwerer löslich als das salzsaure Dimonochlorallylamin. In verdünnter wässeriger Lösung entsteht auf Zusatz von Platinchlorid keine Fällung, wohl aber fällt die Platindoppelverbindung aus alkoholischer Lösung mit Platinchlorid als gelbe krystallinische Masse, deren Zusammensetzung ohne Zweifel $N(C^3H^4Cl)^2C^2H^5\,HCl\,PtCl^2$ sein mufs.

Erhitzt man Dimonochlorallyläthylamin mit Jodäthyl, so tritt wieder Vereinigung ein unter Abscheidung einer krystallinischen Masse, welcher wohl die Formel $N(C^3H^4Cl)^2(C^2H^5)^2J$ zukommt.

Das weitere Verhalten der Base gegen Jodäthyl und Kalilauge konnte wegen Mangels an Material nicht festgestellt werden. Trotzdem glaube ich mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dafs die aus Trichlorhydrin mit Ammoniak entstehende Verbindung Dimonochlorallylamin ist. Sie hat nach allen meinen Versuchen die ganz analoge Zusammensetzung mit der Base, welche Simpson aus dem Allyltribromid er-

hielt. Indem ich seiner Zeit, da die neuesten Untersuchungen von Geuther *) noch nicht bekannt waren, durch welche ein gleiches chemisches Verhalten der Trichloride und Tribromide aus dem Glycerin mit den Trichloriden resp. Tribromiden, welche aus dem Acrolein erhalten werden können, dargethan wurde, von der Voraussetzung ausging, dafs diese Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten, wie Berthelot meint, verschieden seien, habe ich durch die Untersuchung des Verhaltens von Trichlorhydrin gegen Ammoniak einen neuen Beweis dafür geliefert, dafs die genannten Verbindungen entgegen Berthelot's Anschauung über dieselben sich identisch verhalten.

Aufserdem hätte sich noch erwarten lassen, dafs, entsprechend dem Verlauf der Reaction bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Aethylenbromid,

$$C^2H^4Br^2 + 2\,NH^3 = N^3\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. 2\,HCl,$$

die Hofmann angiebt, die Reaction folgendermafsen verliefe:

$$C^3H^5Cl^2 + 3\,NH^3 = N^3\left\{\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. 3\,HCl.$$

Meine Versuche haben diese Erwartung nicht bestätigt; im Gegentheil, es geht aus denselben hervor, dafs das Ammoniak in ganz anderer Weise auf die Trichloride der triaffinen Alkoholradicale wirkt, als auf die Chloride der mono- und diaffinen Alkoholradicale.

Fittig **) hat schon auf die Beziehung aufmerksam gemacht, die zwischen der Base $N\left\{\begin{matrix} C^3H^3Cl^2 \\ C^3H^3Cl^2 \\ H \end{matrix}\right.$, welche er durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid des zweifach-

*) Zeitschr. f. Chemie, N. F., Bd. I, S. 28.

**) Ebendaselbst S. 84.

salzsauren Glycidäthers erhielt, und dem Dimonobromallylamin von Simpson bestehen. Dasselbe gilt natürlich auch für meine Verbindung, wie man aus folgender Zusammenstellung ersehen kann, indem sie das Mittelglied bildet zwischen der Base von Fittig und dem Diallylamin.

Diallylamin	Dimonochlorallylamin	Didichlorallylamin
$N\begin{cases}C^3H^5\\C^3H^5\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C^3H^4Cl\\C^3H^4Cl\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C^3H^3Cl^2\\C^3H^3Cl^2\\H\end{cases}$.

Die Bildung des Didichlorallylamins erfolgt nach Fittig nach der Gleichung:

$$2\,(C^3H^4Cl^4) + 5\,NH^3 = N(C^3H^3Cl^2)^2H + 4\,NH^4Cl,$$

die Bildung meines Dimonochlorallylamins nach der Gleichung:

$$2\,(C^3H^5Cl^2) + 5\,NH^3 = N(C^3H^4Cl)^2H + 4\,NH^4Cl.$$

Ob diese Zersetzungsgleichung für alle Chloride aus der Reihe des Glyceryls anwendbar ist, mufs dahingestellt bleiben. Sehr verschieden ist die angeführte Umsetzung von der des Bromids des gebromten Propylens $C^3H^5BrBr^2$, das mit dem Tribromhydrin isomer ist. Simpson hat gezeigt, dafs diese Verbindung mit Ammoniak keine Base, sondern einen gebromten Kohlenwasserstoff liefert, der noch nicht näher untersucht ist.

In der Erwartung, von dem Dimonochlorallylamin zum Diallylamin oder dem Dipropylamin zu kommen, habe ich einige Gramme meiner Base der Behandlung mit Zink und Salzsäure unterworfen, doch hatten sich nach dreitägiger Einwirkung keine nachweisbaren Mengen einer dieser Basen gebildet; denn nach der Entfernung des Zinks fiel aus der salzsauren Lösung mit Kalihydrat wieder Dimonochlorallylamin. Bei der Behandlung der Base mit Zink und Schwefelsäure zeigte übrigens nach einiger Zeit die Anfangs chlorfreie Schwefelsäure Chlorreaction, so dafs ich glaube, dafs

bei geeigneter Umänderung des Versuchs sich eine der oben angedeuteten Umsetzungen ausführen läfst.

Halle, den 15. November 1866.

Ueber die Chrysamminsäure;

von *J. Stenhouse* und *H. Müller* *).

Die Darstellung der Chrysamminsäure ist mühesam und langwierig. Doch glauben wir, dafs das im Folgenden beschriebene Verfahren vortheilhafter befunden wird, als irgend eine der bisher beschriebenen Darstellungsweisen. Wenn auch dieses Verfahren bei erster Betrachtung complicirt aussehen mag, so ist es diefs doch nur so weit als es für die Erzielung eines guten Resultates nothwendig ist; denn wenn man die Einwirkung der Salpetersäure nicht weit genug vor sich gehen läfst, so ist die grofse Menge Aloëtinsäure und nicht umgewandelter harziger Substanz ein grofses Hindernifs für die Reinigung der Chrysamminsäure, während andererseits bei zu weit vorgeschrittener Einwirkung der Salpetersäure eine beträchtliche Menge Chrysamminsäure wieder zerstört wird. — Man bringt 6 Vol.-Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. in eine grofse, mit guter Kühlvorrichtung versehene Retorte, und nach dem Erhitzen derselben bis fast zum Sieden werden 2 Th. zerkleinerte Socotrin-Aloë allmälig zugesetzt. Die Einwirkung ist sehr heftig, grofse Mengen salpetriger Dämpfe werden entwickelt, so dafs in dem Anfang der Operation der Zusatz der Aloë nur sehr

*) Journal of the Chemical Society, new series, IV, 319.

langsam vor sich gehen darf, und nur wenig oder gar nicht zu erhitzen ist. Wenn aber schon ein gröfserer Theil zugesetzt ist, ist es zur Beschleunigung der Einwirkung nöthig, zu erhitzen, und man hat die übergehende Säure von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückzugiefsen. Ist die ganze Menge der Aloë in die Retorte gebracht, so läfst man das Digeriren etwa noch 10 Stunden andauern; während der letzten 3 Stunden kann die schwache Säure abdestillirt werden, so dafs der Inhalt der Retorte auf die Hälfte des ursprünglichen Volumes eingeengt wird. Diesem Rückstande werden 3 Vol.-Th. Salpetersäure allmälig zugesetzt, und mit dem Digeriren 6 bis 7 Stunden lang fortgefahren; während der letzten Zeit des Digerirens destillirt man die Säure ab. Der in der Retorte befindliche Rückstand wird nun in etwa 4 Th. Wasser gebracht; nach Umrühren werden die ungelöst gebliebenen Säuren, Pikrinsäure und Aloëtinsäure, von der bei der Reaction gleichfalls gebildeten, sich lösenden Oxalsäure getrennt und nach dem Trocknen, oder fast getrocknet, mit 1 Th. starker Salpetersäure, von 1,45 specif. Gew., in eine Retorte gebracht und in der vorher beschriebenen Weise 6 bis 8 Stunden lang digerirt. Der Rückstand, welcher nun aus Pikrinsäure, Aloëtinsäure und Chrysamminsäure besteht, wird wiederholt mit siedendem Wasser durch Decantiren gewaschen, bis das Waschwasser sich nicht mehr tief-orange, sondern blafsroth gefärbt. Auf diese Art wird die Pikrinsäure entfernt. Das so erhaltene Gemenge von Chrysamminsäure und Aloëtinsäure wird getrocknet und wiederum mit 1 Th. starker Salpetersäure etwa 10 Stunden lang digerirt, wodurch der gröfsere Theil der Aloëtinsäure zu Chrysamminsäure umgewandelt wird. — Das Product wird nun mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser eine blafsrothe Farbe hat, dann einige Minuten lang mit etwa 4 Th. Wasser gekocht und filtrirt. Diese Operation wird 3- oder 4mal wie-

derholt, bis die Farbe des Filtrats hellroth und nicht mehr purpur ist. — Das Product wird dann wieder mit Wasser gekocht und ein geringer Ueberschufs von Kalk zugesetzt, wodurch der Inhalt des Kolbens tief-roth oder purpurfarben wird. Bei dem Erkalten scheiden sich dann kleine rothe Nadeln von chrysamminsaurem Calcium an der seitlichen Wandung des Kolbens und eine aus ihnen bestehende flockige Masse unten im Kolben aus. Diese Ausscheidungen werden gesammelt, getrocknet und aus verdünntem Weingeist (gleichen Theilen Alkohol und Wasser) umkrystallisirt. War die Einwirkung auf die Aloë nicht weit genug vor sich gegangen und ist eine gröfsere Menge Aloëtinsäure zugegen, so krystallisiren diese Nadeln nicht schon das erste Mal aus, sondern sie kommen erst später zum Vorschein, wenn man mit erneuten Mengen Wasser kocht und nach jeder Operation die Flüssigkeit erkalten läfst; wodurch das aloëtinsaure Calcium, das ihre Krystallisation zu hindern scheint, entfernt wird, da es in kaltem Wasser viel löslicher ist als das chrysamminsaure Calcium. — Die bei diesen verschiedenen Operationen erhaltenen rothen Waschflüssigkeiten u. a. geben, wenn mit Salpetersäure stark angesäuert, eine beträchtliche Menge roher Aloëtinsäure, welche durch weitere Behandlung mit starker Salpetersäure zu Chrysamminsäure umgewandelt werden kann. — Nach diesem Verfahren giebt die Aloë 3 bis 4 pC. an chrysamminsaurem Calcium. Obgleich Aloë für die Darstellung der Chrysamminsäure das passendste Material ist, lassen sich doch auch beträchtliche Mengen dieser Säure ökonomisch-vortheilhaft in der Weise erhalten, dafs man das bei der Darstellung des kalt bereiteten Aloë-Extractes ungelöst gebliebene Aloëharz mit Salpetersäure behandelt. Wenn auch die Ausbeute aus diesem Harz nur wenig mehr als die Hälfte von der Ausbeute aus Aloëharz beträgt, so ist doch das erstere, weil ein werthloser Körper,

vortheilhaft für die Gewinnung der Chrysamminsäure anzuwenden. — Wie schon in einem kurzen Aufsatze von Warren de la Rue und H. Müller über einige Derivate des Chrysophans *) erwähnt wurde, ist die Chrysamminsäure auch das Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Chrysophan und einige andere Bestandtheile des Rhabarbers.

Chrysamminsaures Calcium. — Das in der oben angegebenen Weise dargestellte chrysamminsaure Calcium wird durch wiederholtes Umkrystallisiren, abwechselnd aus siedendem Wasser und aus Weingeist, gereinigt. Die rein rothe Lösung des reinen Salzes in siedendem Wasser giebt bei dem Erkalten einen Brei von hellrothen Nadeln, welcher sich bei dem Trocknen beträchtlich zusammenzieht. Das Salz ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, mäfsig löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung es bei dem Erkalten derselben fast vollständig auskrystallisirt. Bei dem Trocknen im leeren Raume verliert es Wasser und wird es chocoladefarben; aber der Luft ausgesetzt zieht es rasch Feuchtigkeit an und erhält es wieder die ursprüngliche hellrothe Farbe. Bei 145° ist es wasserfrei, und so getrocknet ergab es 8,77 pC. Calcium; nach der Formel $C_7N_2HCaO_6$ **) berechnen sich 8,73 pC. — Schunck und Mulder haben das chrysamminsaure Calcium als ein dunkelrothes, etwas krystallinisches Pulver beschrieben.

*) Zeitschrift f. Chemie 1862, 292. In diesem Aufsatze weisen die Verfasser auf die Beziehungen hin, welche wahrscheinlich zwischen dem Chrysophan und der Chrysamminsäure bestehen, welche letztere das einzige Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Chrysophan ist. Die Chrysamminsäure liefse sich somit als Tetranitrochrysophan betrachten, und ihre Formel wäre dann zu verdoppeln. Die Resultate der Analysen des Chrysophans und der Chrysamminsäure, welche bis jetzt vorliegen, zeigen indessen noch nicht genügende Uebereinstimmung, um die Annahme dieser Ansicht zu rechtfertigen.

**) C = 12; O = 16; H = 1; Ca = 20.

Chrysamminsäure. — Auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Salpetersäure zu einer siedenden concentrirten Lösung von reinem chrysamminsaurem Calcium wird reine Chrysamminsäure niedergeschlagen. Nach dem Erkalten wird die Säure abfiltrirt; sie bildet goldfarbene Blättchen von beträchtlicher Gröfse und starkem Glanze, die im Aussehen viel Aehnlichkeit mit Jodblei haben. Das Filtrat ist ganz farblos und enthält keine Spur Chrysamminsäure. In Wasser suspendirt zersetzt diese Säure neutrale Lösungen von salpetersaurem Kupfer, essigsaurem Kupfer, schwefelsaurem Nickel, Chlormangan und anderen Salzen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 100° getrocknet ergab sie 39,90 u. 40,57 pC. Kohlenstoff und 1,12 u. 1,5 pC. Wasserstoff; nach der Formel $C_7N_2H_2O_6$ berechnen sich 40,00 pC. Kohlenstoff und 0,95 pC. Wasserstoff.

Wenn die Chrysamminsäure mit einem Gemische von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure digerirt wird, so wird sie langsam zu Chlorpikrin zersetzt, ohne dafs sich aber Chloranil dabei bildet.

In dem Aufsatze von Warren de la Rue und H. Müller ist erwähnt, dafs die Chrysamminsäure bei dem Krystallisiren derselben aus Eisessig 21,5 bis 21,6 pC. Essigsäure aufnimmt, unter Bildung von blätterig prismatischen Krystallen, welche über Schwefelsäure oder Aetzkalk unverändert bleiben, aber über 100° erhitzt den Gehalt an Essigsäure verlieren.

Benzoylchrysamminsäure. — Wird die Chrysamminsäure mit Benzoylchlorid erhitzt, so nimmt sie Benzoyl auf, unter Bildung einer gelben Verbindung, welche prismatische Krystalle bildet. Dieselbe wird bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlensaure oder ätzende Alkalien nicht angegriffen, aber bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung unter Bildung von chrysamminsaurem und benzoësaurem Kalium zersetzt. Die Benzoylchrysamminsäure ist in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel fast unlöslich.

Chrysamminsaures Magnesium wird leicht erhalten durch Kochen von reiner Chrysamminsäure mit überschüssiger Magnesia oder kohlensaurem Magnesium, Filtriren und Erkaltenlassen des Filtrats, wo das Magnesiumsalz, wenn die Flüssigkeit nicht allzu verdünnt war, in schönen breiten, stark glänzenden Tafeln auskrystallisirt. Dieses Salz ist das schönste unter den Chrysamminsäure-Salzen. Auf Platinblech erhitzt zersetzt es sich unter schwacher Explosion, unter Verbreitung von Flocken von Magnesia, so wie es metallisches Magnesium beim Verbrennen thut. Bei 160° getrocknet gab es 5,38 pC. Magnesium; nach der Formel $C_7N_2HMgO_6$ berechnen sich 5,43 pC.

Das *chrysamminsaure Kupfer* ist in Alkohol noch löslicher, als das Calciumsalz, und läfst sich mit Vortheil für die Darstellung und Reinigung der Chrysamminsäure anwenden. Es bildet prismatische Krystalle von beträchtlicher Gröfse.

Das *Mangansalz* krystallisirt aus einer heifsen wässerigen Lösung in grofsen, aber sehr dünnen blätterigen Krystallen. Von allen dargestellten chrysamminsauren Salzen besitzt dieses den stärksten Goldglanz. Im durchgelassenen Lichte ist es blutroth.

Die meisten chrysamminsauren Salze zeigen beträchtliche Löslichkeit in verdünntem Weingeist und werden aus der Lösung in dieser Flüssigkeit in deutlichen Krystallen erhalten, welche jedoch im Allgemeinen sehr dünn und blätterig sind, so dafs ihre Form nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. Es ist bemerkt worden, dafs die meisten chrysamminsauren Salze unter dem Mikroscope betrachtet dieselbe Form zeigen; meistens sind sie in der bekannten, für Gyps characteristischen Weise zu Zwillingen verwachsen.

Hydrochrysammid. — Aufser nach den bereits für die Darstellung dieses schönen Körpers bekannten Verfahren läfst derselbe sich auch leicht in der Art erhalten, dafs man

reine Chrysamminsäure mit Zink und einer verdünnten Säure digerirt, oder dafs man Jodwasserstoffsäure auf sie einwirken läfst, welcher man zur Verhütung der Ausscheidung von freiem Jod ein Stückchen Phosphor zugesetzt hat. Auch wenn man in Wasser suspendirte Chrysamminsäure mit Natriumamalgam zusammenbringt, bildet sich eine purpurfarbene, Hydrochrysammid enthaltende Lösung; wenn diese in einem gut geschlossenen Kolben mit überschüssigem Amalgam geschüttelt wird, geht die Purpurfarbe bald in Orange über, aber bei Zutritt auch der kleinsten Menge Luft wird die Purpurfarbe wieder hergestellt.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

35) Ueber toluolschweflige Säure;

nach Untersuchungen von *Robert Otto* und *Oscar v. Gruber*

mitgetheilt

von *Robert Otto*.

Erste Abhandlung.

Bei der Bedeutung, welche in neuester Zeit das Studium der von dem Benzol und seinen Homologen derivirenden Verbindungen für die Entwickelung der theoretischen Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie gewonnen hat, schien es uns nicht ohne Interesse zu sein, die an die benzolschweflige Säure, für welche der Eine von uns bekanntlich neuerdings eine einfache Darstellungsmethode

aufgefunden hat *), sich anreihenden Verbindungen, die toluol-, xylolschweflige Säure u. s. w., ebenfalls einem eingehenderen Studium zu unterziehen, um so mehr, da die Untersuchung der benzolschwefligen Säure wegen Mangels an genügendem Materiale leider nur auf einige wenige Reactionen ausgedehnt werden konnte. Wir haben uns vorläufig nur mit der Untersuchung der toluolschwefligen Säure beschäftigt; es eignet sich gerade diese Säure als Paradigma vor der benzol- und xylolschwefligen Säure, weil sie ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt, durch Sauerstoff bei Weitem nicht so leicht wie diese verändert wird und sich defshalb in beliebigen Mengen leicht darstellen läfst.

I. *Darstellung der toluolschwefligen Säure.*

Man erhält die toluolschweflige Säure, ganz so wie die entsprechende Benzolverbindung, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Sulfotoluolchlorür in vollkommen *wasser-* und *alkoholfreiem* Aether, oder in unter 100° siedendem Benzol, und Zersetzung des dabei neben Kochsalz sich bildenden toluolschwefligsauren Natriums mit Salzsäure:

$$C_7H_7ClSO_2 + 2\,Na = C_7H_7NaSO_2 + NaCl$$
$$C_7H_7NaSO_2 + HCl = C_7H_8SO_2 + NaCl.$$

Hinsichtlich der Einzelnheiten der Methode können wir ganz auf das verweisen, was bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure (a. a. O.) darüber gesagt worden ist. Man trägt so lange Amalgam ein, bis eine Probe des Salzgemisches sich klar in Wasser auflöst, löst dieses in möglichst wenig Wasser auf, damit auf Zusatz von Salzsäure die gröfseste Menge der toluolschwefligen Säure sich abscheidet; war die Flüssigkeit hinlänglich concentrirt, so erstarrt sie zu einem dicken Krystallbrei. Es empfiehlt sich, nie mehr als

*) Diese Annalen CXLI, 865.

60 bis 80 Grm. Chlorür auf einmal zu verarbeiten, für gehörige Abkühlung Sorge zu tragen und den Sauerstoff möglichst abzuhalten; die Ausbeute ist übrigens in jedem Falle besser, als bei der benzolschwefligen Säure, und kann bei gehöriger Leitung der Operationen fast die durch die Theorie geforderte erreichen. Dieses hat seinen Grund sowohl in der gröfseren Krystallisationsfähigkeit der toluolschwefligen Säure, als auch darin, dafs dieselbe gegen Sauerstoff nicht so empfindlich ist, wie die benzolschweflige Säure, wie oben bereits hervorgehoben wurde. Aus den Mutterlaugen lassen sich beim Eindampfen noch kleine Mengen Säure gewinnen; die letzten Reste lassen sich durch alkoholfreien Aether ausziehen. Die rohe Säure ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser vollkommen rein. Wie bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure erhält man, wenn als Lösungsmittel für das Chlorür Aether angewandt wird, aufser toluolschwefliger Säure noch ein in Wasser unlösliches Nebenproduct, welches aber nicht wie jenes ölförmig ist, sondern aus alkoholischer Lösung in hübschen schiefen rhombischen Prismen erhalten werden kann. Das Product hat die durch die Formel $C_9H_{10}SO_2$ ausgedrückte Zusammensetzung, das als Nebenproduct bei der Bereitung der benzolschwefligen Säure auftretende ist diesem analog zusammengesetzt = $C_8H_8SO_2$. Ueber diese Verbindungen wird in einer besonderen Mittheilung berichtet werden.

Ich vermuthe, dafs sie als *Sulfoäthylenphenylen* und als *Sulfoäthylentoluylen* angesehen werden können:

$$\left.\begin{matrix} C_6''H_4 \\ SO_2 \\ C_2''H_4 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_7''H_6 \\ SO_2 \\ C_2''H_4 \end{matrix}\right\}$$

Sulfoäthylenphenylen Sulfoäthylentoluylen.

Das Nebenproduct bleibt bei der Reinigung der toluolschwefligen Säure durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin es so gut wie unlöslich ist, zurück.

Die Analyse der toluolschwefligen Säure, welche im Vacuo neben Schwefelsäure und einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure getrocknet war, führte zu folgenden Resultaten :

0,1990 Grm. gaben 0,3920 CO_2 und 0,1035 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	53,8	53,7
H_8	8	5,2	5,8
S	32	20,5	—
O_2	32	20,5	—
	156	100,0.	

Eigenschaften der toluolschwefligen Säure. — Die toluolschweflige Säure, oder nach C. Friedel's Vorgange das Sulfotoluolhydrür, bildet aus wässeriger Lösung erhalten grofse, prachtvoll atlasglänzende, geruchlose, der Benzoësäure ähnliche, dünne, weiche, biegsame, fettig anzufühlende rhombische Tafeln; aus verdünnter wässeriger Lösung scheidet sie sich oft in 2 bis 3 Zoll langen, äufserst dünnen, strahlig von einem Punkte ausgehenden Nadeln ab. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether; in kaltem Wasser ist sie schwer löslich, mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge Wasser erhitzt wird sie ölförmig, beim Erkalten wird die Lösung Anfangs milchig trübe; die heifse Lösung hat einen eigenthümlichen, an Ozon erinnernden, zugleich aber aromatischen Geruch. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 85°. Ueber 100° zersetzt sie sich; auf dem Platinbleche verbrennt sie mit leuchtender Flamme und Hinterlassung einer schwer zerstörbaren Kohle.

II. *Verhalten der toluolschwefligen Säure gegen Sauerstoff.*

In einer trockenen sauerstofffreien Atmosphäre hält sich die toluolschweflige Säure unverändert; in einer feuchten sauerstoffhaltigen hingegen zieht sie bald Wasser an, zer-

fliefst nach und nach vollständig und geht durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff in *Toluolschwefelsäure* über : $C_7H_8SO_2 + O = C_7H_8SO_3$. Die Umwandlung erfolgt langsamer, als die der benzolschwefligen Säure; defshalb wird durch ihre Lösung geröthetes Lackmuspapier allerdings auch gebleicht, aber die Reaction tritt langsamer ein.

Aus toluolschwefliger Säure gewonnene, über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte Toluolschwefelsäure schmolz bei 104 bis 105°; aus solcher Säure durch Neutralisation mit kohlensaurem Natrium gewonnenes sulfotoluolsaures Natrium bildete aus absolutem Alkohol krystallisirt kleine weifse atlasglänzende Blättchen, welche nach der Formel $C_7H_7NaSO_3 + H_2O$ zusammengesetzt waren.

0,398 Grm. bei 120° getrockneten wasserfreien Salzes gaben 0,147 SNa_2O_4 = 11,9 pC. Na. Die Formel verlangt 11,9 pC. Na.

0,4180 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,020 H_2O = 4,8 pC.

0,390 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,0185 H_2O = 4,7 pC. $C_7H_7NaSO_3 + H_2O$ verlangt 4,4 pC. H_2O.

III. *Salze der toluolschwefligen Säure.*

Die Salze der toluolschwefligen Säure sind in heifsem Wasser und Alkohol meist leicht löslich und im trockenen Zustande unveränderlich; man erhält sie durch Neutralisation der wässerigen Lösung der Säure durch die betreffenden Oxyde oder kohlensauren Salze.

Kalium- und Natriumsalz. — In Wasser leicht lösliche, aus absolutem Alkohol in kleinen weifsen Blättchen anschiefsende Krystalle.

Calciumsalz, $C_{14}H_{14}CaS_2O_4 + 4H_2O$, durch Neutralisation der Säurelösung mit Calciumhydrat u. s. w. dargestellt, schied sich beim Eindampfen seiner Lösung in kleinen weifsen, mit Wasser nicht mischbaren Blättchen ab.

0,200 Grm. des bei 120° getrockneten wasserfreien Salzes gaben 0,0775 $SCaO_4$ = 11,4 pC. Ca. $C_{14}H_{14}CaS_2O_4$ verlangt 11,4 pC. Ca.

0,2090 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0360 H_2O = 17,2 pC. $4\,H_2O$ erfordern 17,1 pC.

Baryumsalz, $C_{14}H_{14}BaS_2O_4$, wie das Calciumsalz dargestellt, bildet kleine weifse, in kaltem Wasser nicht lösliche, weiche, biegsame, fettglänzende Blättchen, die von Wasser nicht benetzt werden, wie Stearinsäure auf demselben schwimmen und in trockenem Zustande sich äufserst electrisch verhalten. Das Salz ist wasserfrei.

0,2140 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,110 $SBaO_4$ = 30,2 pC. Ba.

0,1775 Grm. bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,091 $SBaO_4$ = 30,1 pC. Ba. $C_{14}H_{14}BaS_2O_4$ verlangt 30,7 pC. Ba.

Silbersalz, $C_7H_7AgSO_2$, durch Fällung der Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat dargestellt, ist ein schwerer weifser Niederschlag, der in vielem heifsem Wasser löslich ist und sich aus der Lösung in kleinen weifsen irisirenden, am Lichte dunkler werdenden Blättchen abscheidet.

0,2100 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,1140 $AgCl$ = 40,9 pC. Ag. $C_7H_7AgSO_2$ verlangt 41,1 pC. Ag.

In der Lösung des Natriumsalzes werden Niederschläge hervorgebracht durch essigsaures und basisch-essigsaures Blei, Zinkvitriol, Zinnchlorür, salpetersaures Quecksilberoxydul (weifs), Eisenvitriol und Eisenchlorid (braun), Kupfervitriol (bläulich-weifs) u. a. m.

Aethyläther. — Der toluolschwefligsaure Aethyläther entsteht leicht durch Auflösen der Säure in salzsäurehaltigem heifsem Alkohol. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet er sich als ein dickliches, farbloses, schwach obstartig riechendes, in einer Kältemischung von salpetersaurem Ammon noch nicht festwerdendes, mit Aether in jedem Verhältnisse mischbares Oel ab, welches nicht unzersetzt destillirbar ist.

IV. *Einwirkung von Brom auf toluolschweflige Säure.*

Brom wird von in Wasser suspendirter toluolschwefliger Säure rasch aufgenommen; setzt man so lange Brom hinzu, bis das Wasser gelb gefärbt bleibt, so ist die toluolschweflige Säure in eine krümelige weifse Masse umgewandelt, welche durch Waschen mit Wasser von anhängendem Brom u. s. w. gereinigt, aus Aether in schönen Krystallen anschiefst. In der Flüssigkeit ist *Bromwasserstoff* enthalten. Die Krystalle bestehen aus *Sulfotoluolbromür*. Ihre Analyse (wozu sie über Schwefelsäure getrocknet wurden) führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,1540 Grm. gaben 0,199 CO_2 und 0,045 H_2O.

II. 0,1540 Grm. gaben 0,123 AgBr,

woraus sich die Zusammensetzung $C_7H_7BrSO_2$ berechnet:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_7	84	35,7	35,2	—
H_7	7	3,0	3,2	—
Br	80	34,1	—	34,0
S	32	13,6	—	—
O_2	32	13,6	—	—
	235	100,0.		

Das *Sulfotoluolbromür* bildet aus Aether krystallisirt schöne, oft mehrere Linien grofse, wasserhelle klinorhombische Säulen, den Kalkspathrhomboëdern bei oberflächlicher Betrachtung in Form und Ansehen ungemein ähnlich. Sie zeigen Perlmutter-, an einzelnen Flächen starken Glasglanz. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 95 und 96°. In Wasser sind sie unlöslich, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, in letzterem nicht unzersetzt.

Der Zusammensetzung nach könnte man die Verbindung sowohl für *monobromtoluolschweflige Säure*, als auch für *Sulfo-*

toluolbromür ansehen, da die empirischen Formeln beider identisch sind :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6Br \\ SO \\ H \end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Monobromtoluolschweflige Säure — Sulfotoluolbromür.

Dem chemischen Verhalten nach kann sie aber nur *Sulfotoluolbromür* sein. Dafür sprechen folgende Thatsachen :

1) Erwärmt man sie mit recht concentrirtem wässerigem Ammoniak, so löst sie sich bald vollständig auf; beim Eindampfen scheiden sich schöne grofse perlmutterglänzende Blätter aus, deren Zusammensetzung und Eigenschaften sie als *Sulfotoluolamid* characterisirten; in der Mutterlauge ist *Bromammonium* enthalten.

0,205 Grm. gaben 0,370 CO_2 und 0,0963 H_2O,

woraus sich die Formel $\left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$ ergiebt.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	49,1	49,2
H_9	9	5,3	5,2
N	14	8,2	—
S	32	18,7	—
O_2	32	18,7	—
	171	100,0.	

Die Verbindung ist in heifsem Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser löst sie sich wenig. Ihr Schmelzpunkt lag übereinstimmend mit der Angabe Jaworsky's*) bei 139 bis 140°. Zum Ueberflufs wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf das auf gewöhnlichem Wege (durch Zusammenbringen von Phosphorchlorid und sulfotoluolsaurem Natrium) gewonnene Sulfotoluolchlorür Sulfotoluol-

*) Vgl. Zeitschrift f. Chemie, neue Folge, I, 222.

amid dargestellt und durch Vergleichung beider Präparate die Identität derselben constatirt.

2) Löst man die Bromverbindung in absolutem Alkohol und erwärmt eine Zeit lang gelinde, so scheidet Wasser ein farbloses Oel ab, welches in der Kälte bald erstarrt und aus dem *Aethyläther der Sulfotoluolsäure* besteht; in der wässerigen Flüssigkeit ist *Bromwasserstoff* enthalten.

Die Eigenschaften des Sulfotoluolsäureäthyläthers stimmen mit den Angaben überein, welche Jaworsky (a. a. O.) über denselben gemacht hat. Schmelzpunkt 32°. Er bildet feine weifse, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösliche Nadeln von eigenthümlichem, angenehmem Geruche; durch Zusatz von Wasser zu seiner alkoholischen Lösung wird er Anfangs ölförmig abgeschieden; läfst man dieses Oel recht langsam erkalten, so krystallisirt es häufig in mehreren Linien dicken, langen sechsseitigen Säulen.

0,2020 Grm. gaben 0,3218 CO_2 und 0,1330 H_2O.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$.

	Berechnet		Gefunden
C_9	72	43,9	43,7
H_{12}	12	7,3	7,3
S	32	19,5	—
O_3	48	29,3	—
	164	100,0.	

3) Durch Kochen der Bromverbindung mit concentrirter Kalilauge entsteht *sulfotoluolsaures Kalium* neben *Bromkalium*.

Das durch absoluten Weingeist vom Bromkalium getrennte sulfotoluolsaure Salz krystallisirte in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen, die aus Alkohol angeschossen wasserfrei waren.

0,260 Grm. gaben 0,092 SKa_2O_4 = 16,0 pC. Ka.

Die Formel $C_7H_7KaSO_3$ verlangt 15,8 pC. Ka.

V. *Einwirkung von Chlor auf toluolschweflige Säure.*

Chlor wirkt eben so wie Brom auf toluolschweflige Säure ein; übergiefst man diese mit Wasser, erwärmt gelinde und leitet Chlor ein, so scheidet sich bald ein ölförmiges Product ab, welches in der Kälte erstarrt und aus *alkoholfreiem* Aether in den schönen grofsen rhombischen Tafeln anschiefst, welche das *Sulfotoluolchlorür* characterisiren. Der Schmelzpunkt, welcher bei 68 bis 69° lag, und die übrigen Eigenschaften identificirten das auf diesem Wege gewonnene Chlorür mit dem auf gewöhnliche Weise dargestellten. Durch Einwirkung von wässerigem Ammon wurde aus demselben bei 140° schmelzendes Sulfotoluolamid erhalten.

Gegen Chlor und Brom verhält sich also die toluolschweflige Säure genau wie die benzolschweflige Säure.

VI. *Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf toluolschweflige Säure.*

Bringt man in eine aus Zink und Schwefelsäure bestehende heifse lebhafte Wasserstoffentwickelung toluolschweflige Säure, läfst das Ganze einige Stunden im Wasserbade stehen und unterwirft es sodann der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen ein äufserst penetrant riechender, in der Wärme ölförmiger, beim Erkalten fest werdender Körper über, welcher in Wasser unlöslich, aus Aether oder heifsem Weingeist in grofsen weifsen Blättern krystallisirt und in allen Eigenschaften mit dem zuerst von Märker *) durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Sulfotoluolchlorür dargestellten *Metabenzylsulfhydrat* übereinstimmt. Der Schmelzpunkt lag bei 42 bis 43°; mit essigsaurem Blei gab die alkoholische Lösung selbst bei grofser Verdünnung den charac-

*) Diese Annalen CXXXVI, 75.

teristischen orangegelben, mit salpetersaurem Silber einen zeisiggrünen Niederschlag; in warmer concentrirter Schwefelsäure löste sich die Schwefelverbindung mit höchst intensiver blauer Färbung auf. An der Identität beider Präparate kann demnach kein Zweifel sein.

Die Entstehung des Metabenzylsulfhydrats aus toluolschwefliger Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\SO\\H\end{matrix}\right\}O + 4H = 2H_2O + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S.$$

Man kann demnach die toluolschweflige Säure als Zwischenproduct zwischen dem Sulfotoluolchlorür und dem Metabenzylsulfhydrat ansehen:

I. $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2H = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\SO\\H\end{matrix}\right\}O + HCl$

Sulfotoluolchlorür — Toluolschweflige Säure.

II. $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\SO\\H\end{matrix}\right\}O + 4H = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S + 2H_2O$

Metabenzylsulfhydrat.

---

36) Einfaches Verfahren zur Darstellung eines krystallinischen Chromoxyds;

von *Robert Otto.*

Zur Darstellung von krystallisirtem Chromoxyd sind bekanntlich zahlreiche Methoden angegeben worden. Ausgezeichnete, *tief* dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende, sechsgliedrige Krystalle erhält man nach Wöhler *), wenn man den Dampf von Chromacichlorid langsam durch eine

*) Diese Annalen XIII, 40.

schwach glühende Röhre hindurchleitet; diesen ähnliche Formen entstehen nach Fremy *), wenn man neutrales chromsaures Kalium in einem Porcellanrohre bei *starker* Rothglühhitze mit Chlor behandelt, während die bei *niedrigerer* Temperatur auftretenden Krystalle Blättchen von grüner Farbe bilden. Diese erhielt zuerst Ullgren **), als er auf unter der Glühhitze schmelzendes zweifach-chromsaures Kalium weniger Salmiak oder Oel, als zur Zersetzung des Salzes nöthig war, einwirken liefs. Gentele ***) beobachtete sie, als er dasselbe Salz 18 Stunden lang der Hitze des Porcellanofens aussetzte, Blake †) in den Rissen des Mauerwerks eines Ofens, welcher zur Darstellung von chromsaurem Kalium aus Chromeisenstein diente, und Schiff ††) endlich stellte sie nach der ursprünglich zur Darstellung von krystallisirtem Eisenoxyd angewandten Methode, durch Glühen von gleichen Theilen zweifach-chromsaurem Kalium und Kochsalz unter einer Lage von Kochsalz dar.

Sehr leicht und in beliebiger Menge erhält man krystallinisches Chromoxyd durch Einwirkung von *Wasserstoff* auf *zweifach-chromsaures Kalium* bei höherer Temperatur, wobei das Salz in *neutrales chromsaures Kalium*, *Wasser* und *Chromoxyd* zerlegt wird im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,Cr_2Ka_2O_7 + 6\,H = 2\,CrKa_2O_4 + 3\,H_2O + Cr_2O_3.$$

Das trockene und gepulverte zweifach-chromsaure Salz wird in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase in einem

---

*) Diese Annalen XLIX, 274.

**) Jahresber. der Chemie XV, 141; Gmelin's Handb. II, 543.

***) Journ. f. pract. Chemie LIV, 187.

†) Diese Annalen LXXVIII, 121.

††) Daselbst CVI, 114.

Ofen liegend schwach geglüht und ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffgases übergeleitet; man bemerkt bald das Auftreten von Wasserdämpfen; die Reduction ist binnen kurzer Zeit zu Ende geführt. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Röhre, wobei sich die dunkelgrüne Schmelze leicht ablöst und legt diese in Wasser; diese laugt das neutrale chromsaure Salz aus und hinterläfst das Chromoxyd in Form von kleinen grünen, in mannigfachen Farben spielenden Flittern, deren Glanz, wie auch Schiff bei seinem Präparate beobachtete, namentlich wenn sie in einer Flüssigkeit suspendirt sind, die gröfste Aehnlichkeit mit dem der Goldkäferflügeldecken zeigt. In Säuren ist das Oxyd so gut wie unlöslich. Bei starkem Erhitzen wird es dunkeler. Ein sehr schönes Präparat erhält man, wenn man die gröberen Theile von den feineren durch Schlämmen trennt.

Ich halte es für wahrscheinlich, dafs das bei dem Processe zugleich sich bildende neutrale chromsaure Salz das Medium abgiebt, in welchem die Krystallbildung des Chromoxyds vor sich geht; denn freie Chromsäure wird, wie mich ein Versuch lehrte, durch Wasserstoff ebenfalls zu Chromoxyd reducirt; dieses ist aber *nicht* krystallinisch, sondern vollkommen amorph, offenbar weil das die Krystallbildung vermittelnde Medium fehlt. Auch Fremy vindicirt dem bei seiner Methode zugleich sich bildenden Chlorkalium dieselbe Bedeutung für die Krystallisation des Chromoxyds.

Greifswald, im November 1866.

Ueber das Argentür- und Argentidhydrat; von *C. Weltzien.*

Bringt man ein blankes Silberblech in eine vollkommen neutrale Lösung von Wasserstoffperoxyd, so bedeckt sich dasselbe mit Gasblasen von Sauerstoff, und Silber geht allmälig als Argentür (Ag^2 mit dem Wirkungswerth von 216 = H) in Lösung. Auf dem Silberblech bildet sich ein grauweifser Ueberzug und zugleich entsteht ein blaugrauer Niederschlag in sehr geringer Menge.

Läfst man die Lösung an der Luft stehen, so nimmt sie eine braunrothe; den Lösungen der Kobaltürsalze*) sehr ähnliche Farbe an und zeigt eine geringe Trübung durch ausgeschiedenes, fein vertheiltes metallisches Silber.

Dampft man die Lösung des Argentürhydrats ein, so erhält man eine unter dem Mikroscop sich krystallinisch zeigende farblose Substanz. Behandelt man die zur Trockne gebrachte Masse mit Wasser, so bleibt das ausgeschiedene Silber ungelöst zurück, welches unter dem Mikroscop in Form roth durchscheinender Krystalle erscheint.

Die von dem ausgeschiedenen Silber abfiltrirte Lösung von Argentidhydrat (Ag mit dem Wirkungswerth 108 = H) zeigt eine schwach alkalische Reaction und giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine Fällung von Chlorsilber. Die Argentürhydratlösung giebt mit Kaliumhydrat eine schwarzbraune Fällung [Argentüroxyd (Silberoxydul) ?]. Mit Chlorwasserstoffsäure entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, welcher aus Chlorsilber und Silber besteht; letzteres bleibt daher bei dem Zusatz von Ammoniak ungelöst.

Diese Processe drücken sich durch folgende Gleichungen aus:

*) co = 59 = H^2. Siehe Weltzien: System. Uebersicht der Silicate. Gieſsen 1864. S. XIV.

$$2\,Ag^2 + H^2O^2 = \underset{\text{Argentürhydrat}}{2\,HAg^2O}$$

$$\underset{\text{Argentidhydrat}}{2\,HAg^2O} = 2\,HAgO + Ag^2$$

$$2\,HAg^2O + 2\,HCl = 2\,H^2O + 2\,AgCl + Ag^2.$$

Die Lösung von Argentürhydrat giebt mit Schwefelwasserstoff keine Fällung, beim Abdampfen scheidet sich metallisches Silber ab.

Setzt man zu Silberoxyd Wasserstoffperoxyd, so wird ersteres bekanntlich unter lebhafter Sauerstoffentwickelung reducirt; hierbei entsteht aber auch Argentürhydrat, durch die Einwirkung des ausgeschiedenen, fein vertheilten Silbers auf das Wasserstoffperoxyd.

Ich bemerkte oben, dafs bei der Einwirkung von Silber auf Wasserstoffperoxyd ersteres sich mit einem grauweifsen Anflug überzieht und zugleich ein blaugrauer Niederschlag entsteht. Ich bin mit dem eingehenderen Studium des geschilderten Vorganges und der Natur des auftretenden grauen Körpers beschäftigt. Diese Arbeit kann aber wegen der Schwierigkeit der Herstellung der Materialien in genügender Menge nur langsam vorschreiten.

Das Auftreten dieses grauen Körpers war übrigens der Ausgangspunkt dieser Untersuchung, indem ich mich mit der Vermuthung trug, dafs derselbe Silberperoxyd sein könnte, entstanden durch Oxydation des Wasserstoffs des Wasserstoffperoxyds durch den Sauerstoff der Luft :

$$O^2 + 2\,H^2O^2 + 2\,Ag^2 = 2\,H^2O + 2\,Ag^2O^2.$$

Es wäre dieses eine interessante Umkehrung der Reaction, bei welcher Silberperoxyd durch Wasserstoffperoxyd reducirt wird. Zugleich hätten wir dann ein Mittel, reines Silberperoxyd darzustellen, denn das durch ozonisirte Luft gewonnene enthält Oxyde des Stickstoffs beigemengt, desgleichen das durch Electrolyse des Silbernitrats erhaltene nicht von letzterem vollkommen getrennt werden kann.

Carlsruhe, December 1866.

Ueber die Bildung des Ozons;

von *Demselben.*

Da nach den Untersuchungen von Andrews, Babo, Claus, Soret u. s. w. es als sehr wahrscheinlich erscheint, dafs das Ozon aus 3 Atomen Sauerstoff bestehe, somit verbrannter Sauerstoff (OO^2) und ein Analogon der schwefligen Säure wäre, so werden die Bedingungen seiner Bildung wohl da am Günstigsten sein, wo bei einer Reaction gerade 3 Atome Sauerstoff abgeschieden werden. Nun besitzen wir drei Körper, bei welchen diese Verhältnisse vorkommen können, nämlich die Mangan-, Chrom- und Permangansäure:

$$2\,H^2mnO^4 = 2\,H^2O + MnO^3 + O^3$$
$$2\,H^2crO^4 = 2\,H^2O + CrO^3 + O^3\ *)$$
$$H^2mn^2O^8 = H^2O + 2\,mnO^2 + O^3.$$

Die Permangansäure wandte schon Böttger **) zur Ozondarstellung an, auch Schönbein ***) benutzte dieselbe, setzte aber gleichzeitig Baryumperoxyd zu; dieser Zusatz ist aber, da die Lösung aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure bestand, gleichbedeutend mit dem von Wasserstoffperoxyd. Nach den Untersuchungen dieses Forschers zersetzen sich aber Ozon und Wasserstoffperoxyd †), und nach den von ihm promulgirten Ansichten sollen sich der positiv-active Sauerstoff des Baryumperoxyds (Antozon) uud der negativ-active des Kaliumpermanganats (Ozon) zu gewöhnlichem inactivem Sauerstoff ausgleichen. Nach den Versuchen also, wie nach den theoretischen Anschauungen von Schönbein hätte er in genannter Reaction *kein* Ozon erhalten

*) $\overset{''}{mn} = 55 = H^3$ = Manganür; $\overset{VI}{Mn} = 110 = 3\,H^2$ = Manganid.
$\overset{''}{cr} = 53 = H^2$ = Chromür; $\overset{VI}{Cr} = 106 = 3\,H^2$ = Chromid.
Siehe Weltzien: System. Uebersicht der Silicate. S. X.

**) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1859 bis 1860; Bericht der Naturforscherversammlung zu Königsberg. 1859.

***) Journ. f. pract. Chemie LXXXVI, 70.

†) Daselbst LXXVII, 264.

dürfen, und wenn er doch welches enthielt, so trat dieses nicht auf, *weil* er Baryumperoxyd zugesetzt hatte, sondern *obgleich* es geschehen war. Es wurden aber bei der Beurtheilung des Vorganges zwei Dinge aufser Augen gelassen: 1) die Berücksichtigung der Mengen des zugesetzten Baryumperoxyds (das rohe enthält bekanntlich sehr wechselnde Mengen dieses Körpers); 2) die bekannte Thatsache, dafs unter Umständen selbst bei sehr starken Verwandtschaften kleine Mengen eines Körpers sich der Wechselwirkung entziehen können. Böttger, welcher die Priorität der Methode der Darstellung des Ozons aus Kaliumpermanganat für sich in Anspruch nimmt, bemerkt auch, dafs der Zusatz von Baryumperoxyd unnöthig wäre.

Was die Reductionen der Permangansäure betrifft, so können folgende Fälle eintreten:

Manganansäure

1) $H^2mn^2O^8 + H^2O = 2\,H^2mnO^4 + O.$

Manganansäure Manganperoxyd

2) $H^2mn^2O^8 = H^2mnO^4 + mnO^2 + O^2.$

Manganperoxydhydrat

3) $H^2mn^2O^8 = H^2mn^2O^5$ *) $+ O^3.$

Manganidhydrat

4) $H^2mn^2O^8 = H^2MnO^4 + O^4.$

Manganürhydrat

5) $H^2mn^2O^3 + H^2O = 2\,H^2mnO^2 + O^5.$

Bei meiner Arbeit über Wasserstoffperoxyd **) nahm ich zuerst, auf die durch die Analyse gefundenen Werthe mich stützend, die Reduction des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffperoxyd, also nach Nr. 3 an, indem ich die Gleichung gab:

$$K^2mn^2O^8 + 2\,H^2O^2 = 2\,HKO + H^2mn^2O^5 + O^5$$ ***).

Später ausgeführte Analysen gaben Zahlen, welche für eine Reduction nach Nr. 4, also bis zum Manganidhydrat, sprachen, und ich ersetzte daher obige Gleichung durch:

*) $2\,mnO^2 + H^2O.$

**) Diese Annalen CXXXVIII, 138.

***) Compt. rend. LXII, 642.

$$K^2mn^2O^8 + 2\,H^2O^2 = 2\,HKO + H^2MnO^4 + 3\,O^2$$ *).

Die Analysen waren mit der gröfsten Sorgfalt nach der Bunsen'schen Methode, welche bekanntlich so aufserordentlich genaue Resultate giebt, gemacht worden. Da nun der Mangel an Uebereinstimmung weder der Methode noch der Ausführung zur Last gelegt werden konnte, so veranlafste ich Herrn Swiontkowsky, die hier vorkommenden Verhältnisse näher zu untersuchen **). Er fand nun, dafs der Grund der fehlenden Uebereinstimmung darin liegt, dafs, je nach den verschiedenen Concentrationen der aufeinander wirkenden Körper, ferner je nachdem die Lösungen vollkommen neutral oder schwach sauer wird, die auftretenden Oxyde des Mangans eine verschiedene Zusammensetzung zeigen, weil sie Gemenge von Peroxyd und Manganidoxyd sind. Ferner stellte er das Auftreten der Mangansäure bei diesen Reactionen fest, also diejenigen Reductionen, welche in der oben gegebenen Tabelle unter Nr. 1 und 2 aufgeführt sind.

Uebergiefst man trockenes Kaliumpermanganat mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt eine heftige Reaction ein, es entwickeln sich Dämpfe von Permangansäure, und indem diese zersetzt wird, tritt neben Sauerstoff Ozon auf, welches durch seinen Geruch, seine Einwirkung auf Kaliumjodür und auf metallisches Silber erkannt werden kann.

Mäfsigt man die Reaction, indem man das Kaliumpermanganat in gröfseren Krystallen anwendet, die Schwefelsäure sehr allmälig zusetzt und eine stärkere Abkühlung eintreten läfst, so entsteht zunächst ebenfalls eine violette Lösung von abgeschiedener Permangansäure, dann wird die Flüssigkeit beim gelinden Erwärmen braun, es setzt sich ein grüner Niederschlag ab, über welchem eine schön violettrothe Flüssigkeit sich befindet. Der grüne Niederschlag ist wohl

*) Diese Annalen CXXXVIII, 140. Ich hatte meine Abhandlung an demselben Tage an meine Freunde Kopp und Wurtz gesendet; da sie in den Annalen erst später erschien, so konnte ich hier diese Aenderung noch anbringen.

**) Diese Annalen CXLI, 205.

das Carius'sche Manganidsulfat *), und die Flüssigkeit enthält eine kleine Menge dieser Verbindung gelöst, verdankt aber nach Carius die Farbe einer Beimengung von Manganürsulfat **). Durch Wasser wird das Manganidsulfat unter Abscheidung von Manganidoxyd und in Lösung tretende Schwefelsäure zersetzt. Die violette Lösung wird durch Wasserzusatz gleichfalls enfärbt, indem unter Sauerstoffentwickelung Manganürsulfat entsteht; also gleichsam eine Reduction durch Wasser und vergleichbar der Einwirkung des Wassers auf die Fremy'schen Oxykobaltiaksalze.

Die Permangansäure zerfällt bekanntlich für sich in Manganperoxyd und Sauerstoff, bei der geschilderten Einwirkung der Schwefelsäure tritt Manganidoxyd auf, demnach verläuft die Reaction nach Nr. 3 und 4 oben mitgetheilter Tabelle und schliefslich wird eine Manganürverbindung gebildet nach Nr. 5.

Setzt man zu fein gepulvertem Kalium-Parachromat ***) ($K^2cr^2O^7$) concentrirte Schwefelsäure, so tritt beim Erwärmen der Geruch des Ozons auf, metallisches Silber überzieht sich mit einem grauen Ueberzug von Silberperoxyd, und leitet man das Gas in eine stärkemehlhaltige Lösung von Kaliumjodür, so tritt Bläuung ein.

Carlsruhe, Januar 1867.

---

*) Diese Annalen XCVIII, 53.

**) a. a. O. S. 65.

***) Ich schlage vor, unter dem Namen *Metasäuren* diejenigen Säuren zu verstehen, welche gleich der Metaphosphorsäure aus 1 Molecul (mindestens dreibasischer) Säure minus H^2O entstehen, unter der Bezeichnung *Parasäuren* dagegen solche, welche sich von 2 Molecülen (zwei- oder mehrbasischer) Säure minus H^2O ableiten, da sich die Benennung Pyrosäuren nicht wohl allgemein gebrauchen läfst:

1 Mol. Orthosäuren				Metasäuren :
H^3PO^4	—	H^2O	=	HPO^3
H^4SiO^4	—	H^2O	=	H^2SiO^3
2 Mol. Orthosäuren				Parasäuren :
$2\,H^2SO^4$	—	H^2O	=	$H^2S^2O^7$
$2\,H^2crO^4$	—	H^2O	=	$H^2cr^2O^7$
$2\,H^3PO^4$	—	H^2O	=	$H^4P^2O^7$
$2\,H^4SiO^4$	—	H^2O	=	$H^6Si^2O^7$.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern;

von *Alfred Siersch.*

Seit Auffindung von Isomerieen in der Reihe der Fettalkohole tritt das Bedürfnifs heran, die nach der allgemeinen Formel dieser Alkohole zusammengesetzten alkoholischen Substanzen nach einzelnen, durch die Gleichartigkeit chemischen Verhaltens characterisirten Klassen zu sondern. — Die durch Gährung gleichzeitig gebildeten Glieder, die Mehrzahl der bis vor Kurzem gekannten Fettalkohole, sämmtlich characterisirt dadurch, dafs sie bei Oxydation zugehörige Aldehyde und Säuren liefern, werden mehr und mehr als Klasse der „normalen Alkohole" bezeichnet; durch einen gleichartigen Vorgang gebildet, mit gleichartigen chemischen Eigenschaften begabt, ist die Mehrzahl derselben so weit untersucht, um den vollständigen Vergleich mit ihren Isomeren durchführen zu können; nur für den Propylalkohol und dessen Derivate reichen unsere Kenntnisse nicht aus, und wäre ein Vergleich zwischen diesem Normalalkohole und seinem Isomeren von um so gröfserer Wichtigkeit, als der Isopropylalkohol mit zu den bestbekannten Pseudoalkoholen gehört.

Der Propylalkohol, als Gährungsproduct, ist nur schwer zu beschaffen oder gar rein zu erhalten. Man ist deshalb darauf angewiesen, seine Darstellung durch Synthese aus den niederen Homologen, dem Methyl- oder Aethylalkohol, zu versuchen.

Die chemischen Operationen, welche den Methylalkohol in seinen nächst höheren Homologen umwandeln, bei diesem und dem nachfolgenden Homologen in gleicher Weise wiederholt, lassen Producte erwarten, die ein und derselben Klasse von Alkoholen angehören; — Producte, welche nach der bis jetzt

ausgeführten Umwandlung von Methyl- in Aethylalkohol mit den Gährungsalkoholen identisch zu sein versprechen. Indessen mufs diese Vermuthung erst erwiesen werden, denn schon für das dritte Glied der Alkoholreihe fehlen die nöthigen Versuche.

Für die künstliche Bildung der höheren Fettalkohole aus dem Methylalkohol lassen sich, den vorliegenden Versuchen zufolge, drei verschiedene Methoden begründen.

Die eine Methode beruht auf der erst kürzlich von Schorlemmer *) nachgewiesenen chemischen Identität der Kohlenwasserstoffradicale mit den Hydrüren von gleichem Kohlenstoffgehalt. Man hätte aus dem Methylalkohol „Methyl", aus diesem „einfach-gechlortes Methyl" oder Chloräthyl darzustellen, um aus letzterem leicht Aethylalkohol zu erhalten. Allein diese Methode gestattet einen regelmäfsigen Aufbau der Reihe von Glied zu Glied nicht; da man beispielsweise bei gleicher Behandlung des Aethylalkohols nicht das dritte, sondern das vierte Glied der Reihe, den Butylalkohol, erhalten würde. Um das dritte Glied zu erzeugen, müfste man gleichzeitig den Methyl- und Aethylalkohol, das „Methyläthyl", als Ausgangspunkt wählen; allein hier wird es wegen der ungleichartigen Vertheilung des Kohlenstoffs im „Methyläthyl" von vornherein, trotz der Gleichartigkeit der chemischen Reactionen, die zum Alkohol führen, fraglich, ob der aus dem Methyl erhaltene Aethylalkohol und der aus dem Methyläthyl sich ableitende Propylalkohol in dieselbe Klasse von Alkoholen sich einreihen werden.

Die zweite Methode gründet sich auf die von Mendius **) entdeckte Umwandlung der Alkoholcyanüre in die Aminbase des Alkohols mit nächst höherem Kohlenstoffgehalt,

*) Diese Annalen CXXXI, 76.

**) Daselbst CXXI, 129.

und irgend eine zweckmäfsige Umwandlung der Alkoholbase in den Alkohol selbst. Die Möglichkeit, mit Hülfe dieser bemerkenswerthen Reaction, vom Methylalkohol ausgehend, alle anderen Alkohole darzustellen, ist bereits von Mendius hervorgehoben worden. Die Identität des von ihm aus Cyanmethyl erhaltenen Aethylamins mit solchem aus Gährungsäthylalkohol dargestellten läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs die auf diese Weise gewonnenen Alkohole mit den Gährungsalkoholen identisch sind, und die Gleichartigkeit der chemischen Umwandlung, in deren Gefolge sich Glied für Glied der Reihe bildet, läfst es auch von vornherein wahrscheinlich erscheinen, dafs die so gewonnenen Alkohole sämmtlich in eine Klasse gehören.

Eine dritte Methode ergiebt sich aus der Möglichkeit, jeden Fettalkohol in die Säure des nächst höheren Alkohols umzuwandeln, im Verein mit dem von Piria *) und Limpricht **) gleichzeitig aufgefundenen Verhalten der Kalksalze solcher Säuren, beim Glühen mit ameisensaurem Kalk, wobei das Aldehyd von gleichem Kohlenstoffgehalt sich bildet; eine Reaction, welche von Limpricht und Ritter ***) als eine ganz allgemeine, für alle Fettsäuren gültige bezeichnet wurde; im Verein endlich mit der erst seit Kurzem entdeckten, von verschiedenen Seiten als ganz allgemein bestätigten Umwandlung der Aldehyde in die zugehörigen Alkohole durch nascirenden Wasserstoff.

Was diese letzte Methode betrifft, so ist sie in Bezug auf den Uebergang vom ersten zum zweiten Gliede der Alkoholreihe bereits durch Versuche erprobt. — Frankland fand die aus Cyanmethyl gewonnene Säure mit der Säure

*) Diese Annalen C, 107.

**) Daselbst XCVII, 369.

***) Daselbst XCVII, 369.

des Aethylalkohols, der Essigsäure, identisch. Piria u. A. stellten aus Essigsäure Aethylaldehyd dar, mit allen Eigenschaften des aus Aethylalkohol erhaltenen Aethylaldehyds. Wurtz endlich führte das Aethylaldehyd in einen Alkohol über, der alle Eigenschaften des Gährungsäthylalkohols besafs.

Durch diese Methode, für das Anfangsglied der Fettalkohole in Anwendung gebracht, erweisen sich also der Holzgeist-Methylalkohol und der Gährungsäthylalkohol als wirkliche Homologe derselben Klasse, wie diefs auch die Gleichartigkeit ihres chemischen Verhaltens darthut.

Aus dem Aethylalalkohol würde man bei gleichem Verfahren „Propionaldehyd" erhalten, welches durch nascirenden Wasserstoff in einen Alkohol umgewandelt würde. Das Verhalten dieses Aldehyds gegen freiwerdenden Wasserstoff bietet an und für sich schon genug Interesse. Für das Aethylaldehyd hat sich nämlich ergeben, dafs es in denselben Alkohol übergeht, wie das mit ihm isomere „Aethylenoxyd", nämlich in gewöhnlichen Gährungs-Aethylalkohol. — Da das Propylenoxyd aber in denselben Alkohol verwandelt wird, wie das Aceton, in einen Alkohol, welchen man seiner abweichenden Eigenschaften wegen als einen Pseudoalkohol bezeichnet, so ist es wahrscheinlicher zu erwarten, dafs das Propionaldehyd den Pseudopropylalkohol liefern wird, als den mit dem Aethylalkohol bis jetzt in eine Klasse gestellten „Gährungs-Propylalkohol." — Hieran würde sich aber eine sehr wichtige Frage knüpfen.

Der Umstand, dafs aus essigsaurem Salz nicht nur Aldehyd, sondern auch Aceton erhalten werden kann, somit die Möglichkeit gegeben ist, aus dem Methylalkohol nicht nur das nächst höhere Homologe, sondern auch das dritte Glied, zumal auch noch einer anderen Klasse angehörend, den Isopropylalkohol, zu erhalten, machte bei der Aehnlichkeit der chemischen Umsetzung, welcher die Bildung von Aldehyd

und Aceton aus Essigsäure folgt, allerdings schon vor Beginn der Untersuchung einige Bedenken gegen die weitere Durchführung der hier erwähnten synthetischen Methode geltend. Herr A. Siersch, der sich nichtsdestoweniger den grofsen Aufwand an Zeit nicht verdriefsen liefs, hat die Synthese der Fettalkohole zunächst nach der letzten hier besprochenen Methode zuförderst für das dritte Glied versucht; weitere Versuche nach den anderen hier erwähnten Methoden werden folgen. *Eduard Linnemann.*

Erste Abtheilung.

Die hier beschriebene erste Reihe von Versuchen hatte die Aufgabe, Aethylalkohol in Propionsäure, diese in Propionaldehyd und letzteren in den zugehörigen Alkohol überzuführen. Limpricht erwähnt, nach der von ihm und Piria gleichzeitig entdeckten Reaction, bei trockener Destillation von propionsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk eine Substanz von den wesentlichen Eigenschaften des Propionaldehyds erhalten zu haben, deren Analyse indessen nicht befriedigend ausfiel. — Die Versuche von Limpricht und Ritter, in etwas gröfserem Mafsstabe wiederholt, konnten in nennenswerther Menge überhaupt keine Substanz von aldehydartiger Natur nachweisen, ebensowenig eine solche von der Zusammensetzung des Propionaldehyds. Ketonartige Producte wurden zwar in reichlicher Menge erhalten; dafs es aber schwer fällt, irgend eine Substanz im Zustande der Reinheit abzuscheiden, wird aus den nachfolgenden Einzelnheiten ersichtlich werden.

Für die Darstellung von Cyanäthyl und Umwandlung desselben in Propionsäure dienten die in der Abhandlung von Williamson *) enthaltenen Angaben als Richtschnur. Die

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1853, S. 499.

Menge des verfügbaren reinen propionsauren Kalkes betrug etwa 300 Grm. Mit der entsprechenden Menge reinen ameisensauren Kalkes innig gemischt und entwässert, wurde in kleinen Portionen aus Glasretorten destillirt.

Als Destillationsproduct erhielt man 170 Grm. Flüssigkeit, bestehend aus etwa 2 Vol. einer wässerigen und 1 Vol. einer aufschwimmenden ätherartigen, gelben, önantholartig riechenden Substanz. Da dieses Product voraussichtlich ein Gemenge mehrerer Substanzen darstellte, wurde es zur leichteren Gewinnung reiner Körper mit einer concentrirten Lösung sauren schwefligsauren Natrons behandelt, indem man voraussetzte, so Aldehyde und einen Theil der Ketone zu binden. In der That fand die Verbindung unter starker Erwärmung statt, das Unverbundene schwamm oben auf. Die Operation wurde mit dem Aufschwimmenden wiederholt, bis Nichts mehr gelöst wurde. Der nicht absorbirte Theil wurde mit kohlensaurem Kali entwässert und destillirt; das farblose Destillat betrug etwa 30 Grm. Durch öfter wiederholte sorgfältige fractionirte Destillation gelang es, eine zwischen 100 und 101° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruche abzuscheiden. Die gröfste Menge ging zwischen 96 und 99° über; ein kleiner Theil bei 40 bis 90°, 90 bis 96°, weniger noch über 102°; der Rückstand dieser Destillationen war eine gelbe ölartige Flüssigkeit von dem früher angegebenen önantholartigen Geruche.

Die analytischen Resultate der einzelnen Fractionen sind folgende :

Fraction 40 bis 90° :

I. 0,1530 Grm. Flüssigkeit gaben 0,3590 Kohlensäure und 0,1795 Wasser.

II. 0,2340 Grm. Flüssigkeit gaben 0,5495 Kohlensäure und 0,272 Wasser.

	I.	II.
C	64,00	64,0
H	13,03	12,9.

Fraction 90 bis 96° :

I. 0,273 Grm. gaben 0,6720 Kohlensäure und 0,3070 Wasser.
II. 0,1720 „ „ 0,4230 „ „ 0,1920 „

	I.	II.
C	67,10	67,06
H	12,45	12,50.

Fraction 96 bis 99° :

I. 0,2700 Grm. gaben 0,671 Kohlensäure und 0,2895 Wasser.
II. 0,2520 „ „ 0,629 „ „ 0,2780 „

	I.	II.
C	68,00	68,09
H	11,91	12,2.

Fraction 100 bis 101° :

I. 0,2180 Grm. gaben 0,553 Kohlensäure und 0,2350 Wasser.
II. 0,150 „ „ 0,3795 „ „ 0,1600 „

	I.	II.	Propion
C	69,18	69,02	69,76
H.	11,97	11,85	11,62.

Ein Vergleich ergiebt, dafs keine dieser verschiedenen Fractionen die Zusammensetzung des Propionaldehyds hat; die Zusammensetzung der Fraction 100 bis 101° nähert sich der Zusammensetzung des Propions, welche Substanz bei trockener Destillation von propionsaurem Kalk für sich ihre Entstehung nimmt. Es ist auch wahrscheinlich, dafs das zwischen 90 und 96°, 96 und 99° Siedende der Hauptsache nach Propion ist. Die vollständige Reinigung gelang nicht. Verschiedene Versuche mifslangen. — Erwähnen will ich, dafs beim Behandeln der vereinigten Fractionen 96 bis 99° und 100 und 101° mit Natriumamalgam eine alkoholige Substanz erhalten wurde, die zwischen 90 und 100° überging, und aus dieser ein Jodür, welches unter Zersetzung zwischen 105 und 140° überdestillirte.

Die mit saurem schwefligsaurem Natron verbundenen Producte wurden durch sehr vorsichtiges Neutralisiren mit Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt. — Sie scheiden sich zum Theil als oben aufschwimmende Flüssigkeit ab, welche abgehoben oder durch Destillation als das zuerst Uebergehende erhalten wird. — Das schwach gelb gefärbte Destillat wurde mit kohlensaurem Kali entwässert und destillirt; das Destillat wog etwa 30 Grm.

Bei der ersten Destillation fängt die Flüssigkeit erst bei + 80° C. zu sieden an; doch ist es bei öfterer vorsichtiger fractionirter Destillation gelungen, folgende Fractionen daraus abzuscheiden:

von	55 bis 70° C.	}	wenig, kaum 1 Grm.!
„	78 „ 88	}	
„	86 „ 90		sehr wenig.
„	90 „ 95	}	annähernd gleiche Theile.
„	95 „ 100		
„	100 „ 130		
„	130 „ 136		
„	136 „ 140		das Meiste, etwa 10 Grm.
„	140 „ 200		wenig, Rückstand über 200° C. gering.

Die Fraction 55 bis 70 ist farblos, hat einen aldehydartigen erstickenden Geruch, reducirt eine ammoniakalische Silberlösung deutlich, wird an der Luft rasch sauer; sie enthält somit einen aldehydartigen Körper. — Ihre Analyse ergab folgendes Resultat:

Fraction 55 bis 70°:

I. 0,2110 Grm. gaben 0,4485 Kohlensäure und 0,2120 Wasser.

II. 0,1845 „ „ 0,3925 „ „ 0,1880 „

	I.	II.
C	57,97	58,02
H	11,11	11,37.

Diese Bestimmungen geben durchaus keine Andeutung über die Natur der Substanz; sie weichen beträchtlich ab von der Zusammensetzung des Propylaldehyds, stimmen aber einigermafsen mit der Analyse des von Limpricht erhal-

tenen flüchtigen, bei 48 bis 60° C. siedenden Körpers überein. Limpricht fand : C 58,05 und H 10,33 pC.

Die Analyse der höher siedenden Fractionen ergab :

Fraction 78 bis 86° :

I. 0,1940 Grm. gaben 0,3860 Kohlensäure und 0,2125 Wasser.
II. 0,3075 „ „ 0,6090 „ „ 0,3375 „

	I.	II.
C	54,28	54,01
H	12,50	12,20.

Fraction 86 bis 90° :

0,1775 Grm. gaben 0,3785 Kohlensäure und 0,2015 Wasser.

C	58,15
H	12,61.

Fraction 90 bis 95° :

I. 0,2180 Grm. gaben 0,4955 Kohlensäure und 0,2395 Wasser.
II. 0,1665 „ „ 0,3765 „ „ 0,1840 „

	I.	II.
C	61,99	62,15
H	12,18	12,30.

Fraction 95 bis 100° :

0,2438 Grm. gaben 0,5745 Kohlensäure und 0,2730 Wasser.

C	64,28
H	12,48.

Fraction 136 bis 140° :

I. 0,2665 Grm. gaben 0,7175 Kohlensäure und 0,2960 Wasser.
II. 0,1880 „ „ 0,5050 „ „ 0,2110 „

	I.	II.
C	73,32	73,26
H	12,35	12,47.

Während keine der genannten Fractionen sich der Zusammensetzung eines bestimmten Ketons nähert, besafs die Fraction 136 bis 140° nahezu die Bestandtheile in dem Verhältnifs, wie das kürzlich von Frankland *) erhaltene Diäthylaceton. Da dieses nach Frankland bei 137,5 bis

*) Diese Annalen CXXXVIII, 207.

139° sieden soll, wurde versucht, aus der Fraction 136 bis 140° die Substanz im reinen Zustande zu gewinnen und eine Fraction 137 bis 139° abgeschieden; diefsmal ergab die Analyse folgendes :

I. 0,1783 Grm. gaben 0,4800 Kohlensäure und 0,1881 Wasser.
II. 0,1690 „ „ 0,4554 „ „ 0,1780 „

	I.	II.	Diäthylaceton
C	73,42	73,49	73,68
H	11,72	11,79	12,28.

Die Zusammensetzung entfernt sich aber nach dieser vermuthlichen Reinigung mehr von der verlangten Zusammensetzung, als vorher; damit ist dargethan, dafs man es nur mit Gemengen verschiedener Ketone zu thun hatte, zu deren Trennung die Methode der fractionirten Destillation nicht ausreicht.

Auch alle anderen Mittel, die versucht wurden, blieben resultatlos. Mit Natriumamalgam erhielt man zwar alkoholige, Jodüre liefernde Substanzen, allein bestimmte reine Substanzen konnten nicht erhalten werden.

Wenn ich auch zugeben will, dafs bei Wiederholung dieser Versuche in noch gröfserem Mafsstabe, durch geschicktere und glücklichere Hände vielleicht einzelne bestimmte Substanzen unter den Producten der trockenen Destillation von propionsaurem mit ameisensaurem Kalke isolirt werden können : so viel steht fest, Propionaldehyd läfst sich auf diesem Wege nicht erhalten, und die von Piria entdeckte und von Limpricht als eine allgemeine, so zu sagen als eine „Klassenreaction“ erklärte Umwandlung der Fettsäuren in ihre Aldehyde ist keine allgemeine; denn schon beim dritten Gliede der Reihe, der Propionsäure, erhält man statt des Aldehyds isomerische oder nahe verwandte Körper.

Dasselbe gilt auch für die höheren Glieder der Körper der Reihe; denn Michaelson*) fand, dafs bei trockener

*) Diese Annalen CXXXIII, 182.

Destillation eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Kalk neben zwei Dritttheilen anderer Producte wohl Aldehyde, aber nicht nur Butyl-, sondern auch Propylaldehyd entsteht.

Die gleichzeitige Bildung mehrerer Aldehyde aus einer und derselben Säure macht es aber unmöglich, aus der Fettsäure den zugehörigen Alkohol rein zu erhalten.

Aus diesem Grunde habe ich die Prüfung der im Eingange in dritter Linie besprochenen Methode zum synthetischen Aufbau der höheren Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern nicht weiter versucht; — denn diese Aufgabe kann in vollständiger Weise nur durch andere Reactionen gelöst werden.

Lemberg, den 1. December 1866.

Verwandlung aromatischer Monamine in kohlenstoffreichere Säuren;

von *A. W. Hofmann* *).

In einer früheren der Academie vorgelegten Abhandlung (Monatsber. 1865, 649) habe ich die Bildung des *Methenyldiphenyldiamins*, eines von mir schon vor Jahren mittelst Chloroform aus Anilin erhaltenen Körpers, auf einem neuen Wege, nämlich durch die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf eine Mischung von Phenylformamid und Anilin, beschrieben.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche mufste das Phenylformamid und später auch das Tolylformamid in gröfserer

*) Aus den Berichten der Berliner Academie für November 1866 mitgetheilt.

Menge bereitet werden. Ich habe diese Körper mehrfach durch die Einwirkung der betreffenden Monamine auf den Ameisensäure-Aether gewonnen, bin jedoch wegen der Schwierigkeit, welche die Beschaffung gröfserer Mengen Ameisensäure noch immer bietet, neuerdings zu der älteren Methode, nämlich Destillation der oxalsauren Monamine, wieder zurückgekehrt, da ich gefunden habe, dafs man die Bildung der Formylverbindungen vollkommen in der Hand hat, wenn man die geeigneten Verhältnisse wählt.

Bei der Destillation des secundären Anilinoxalats bildet sich nach Gerhardt als Hauptproduct *Diphenyloxamid*, während das *Phenylformamid* eigentlich nur als Nebenproduct auftritt. 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Anilin liefern bei der Destillation in der That fast ausschliefslich Diphenyloxamid, indem sich einfach 2 Mol. Wasser aus dem zunächst gebildeten secundären Anilinoxalat abspalten.

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)^{II}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left[\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right] = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)^{II}\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,H_2O.$$

Nichts ist aber leichter, als die Reaction fast ausschliefslich für die Bildung des Phenylformamids zu verwerthen. Läfst man nämlich 1 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. Anilin (oder selbst 3 Mol. Oxalsäure auf 2 Mol. Anilin) einwirken, und trägt man überdiefs Sorge, rasch eine möglichst hohe Temperatur zu geben, so bildet sich fast nur Phenylformamid, indem aus dem zunächst gebildeten primären Anilinoxalat nunmehr 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Kohlensäure austreten.

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)^{II}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O + CO_2.$$

Das Destillat ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche auf Zusatz von starker Natronlauge alsbald zu der krystallinischen Verbindung von Phenylformamid und Natron erstarrt. Für die Darstellung des früher von mir

beschriebenen Methenyldiphenyldiamins ist dieses Rohproduct, welches stets noch eine gewisse Menge Anilin enthält, hinlänglich rein. Man hat es nur mit Phosphortrichlorid zu behandeln, um reichliche Mengen der Methenylverbindung zu erhalten.

Es hat sich aber gleichzeitig bei der Einwirkung der Oxalsäure auf das Anilin bei hoher Temperatur eine ganze Reihe anderer Reactionen vollendet, welche, obwohl der betrachteten gegenüber untergeordnet, sich gleichwohl über eine ganz erkleckliche Menge Materials erstrecken. Zunächst beobachtet man während der Destillation, dafs neben der Kohlensäure Kohlenoxyd austritt. Letzteres rührt von zwei secundären Processen her, einmal von einer Wiederzerlegung des bereits gebildeten Phenylformamids, welches, der analogen Zersetzung des Formamids entsprechend, sich in Anilin und Kohlenoxyd spaltet:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CO,$$

andererseits von einer weiteren Umbildung des Diphenyloxamids, welches sich, wie ich bereits früher beobachtet habe, unter Entlassung von Kohlenoxyd in *Diphenylcarbamid* verwandelt:

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)^{II}\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}(CO)^{II}\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + CO.$$

Die Bildung des letzteren Körpers wurde übrigens bei dieser Gelegenheit nochmals durch besondere Versuche festgestellt. Es hatten sich nicht unerhebliche Mengen desselben als eine ölgetränkte Krystallmasse in dem Halse der Retorte abgesetzt, welche, durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt, bei der Verbrennung die Zusammensetzung des diphenylirten Carbamids ergaben.

Das Rohproduct der Destillation eines Gemenges von 1 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Anilin enthält ferner *Blausäure*, und es ist nicht schwer, die Entstehung auch dieser Verbindung in befriedigender Weise zu erklären. Erhitzt man das erhaltene Destillat mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zum Sieden, so geht mit den Wasserdämpfen eine ölige Materie über, welche einen eigenthümlichen, an Benzonitril erinnernden Geruch besitzt und Neigung zum Krystallisiren zeigt. Man erkennt unschwer, dafs man es mit einem Gemenge zu thun hat. Wird diese Substanz längere Zeit mit concentrirter Natronlauge gekocht, so löst sie sich unter Ammoniakentwickelung theilweise auf. Läfst man, wenn sich kein Ammoniak mehr entbindet, die Flüssigkeit erkalten, so erstarren die auf der Natronlauge schwimmenden Oeltropfen nach einiger Zeit zu Krystallen. Augenblicklich erfolgt dieses Festwerden bei der Behandlung derselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Versetzt man die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit, in welcher die Krystalle schwimmen, mit einigen Tropfen starker Salpetersäure, so nimmt sie beim gelinden Erwärmen eine tiefblaue Farbe an. Diese Eigenschaft charakterisirt das *Diphenylamin*, mit welchem die krystallinische Verbindung auch in jeder anderen Beziehung vollkommen übereinstimmt. Das Diphenylamin, es kann nicht bezweifelt werden, bildet sich als complementäres Product der Cyanwasserstoffsäure aus der Mischung von Phenylformamid und Anilin. 1 Mol. Phenylformamid und 1 Mol. Anilin enthalten die Elemente von 1 Mol. Diphenylamin, 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure und 1 Mol. Wasser:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + CHN + H_2O.$$

Es bleibt nunmehr noch übrig, von der mit dem Diphenylamin gleichzeitig gebildeten flüssigen Substanz Rechen-

schaft zu geben, welche bei der Behandlung des Gemenges mit Natronlauge unter Ammoniakentwickelung verschwunden war. Hatte schon der Geruch dieses Körpers und sein Verhalten zur Natronlauge auf *Benzonitril* hingewiesen, so wurde die Vermuthung, dafs sich dieser Körper gebildet habe, zur Gewifsheit erhoben, als sich auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der filtrirten Natronlösung eine reichliche Menge der reinsten Benzoësäure ausschied, deren Natur überdiefs durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt wurde.

Auch die Bildung des Benzonitrils ist nicht schwer zu erklären. Es verdankt seine Entstehung gleichfalls einer secundären Umbildung des Phenylformamids. Unter Abspaltung eines Wassermoleculs verwandelt sich das Phenylformamid in Benzonitril:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} = \mathrm{C_7H_5N} + \mathrm{H_2O}.$$

Der Uebergang des Phenylformamids in Benzonitril vollendet sich nur theilweise während der ursprünglichen Destillation des Gemenges von Anilin und Oxalsäure. Der gröfsere Theil des Nitrils wird offenbar erst während der Behandlung des Rohproducts der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure gebildet.

Die Ueberführung des Anilins in die kohlenstoffreichere Benzoësäure bietet insofern einiges Interesse, als die Entwicklung der Theerfarbenindustrie uns die aromatischen Monamine in reichlicher Menge und zu billigstem Preise zur Verfügung stellt. Es war nicht unwahrscheinlich, dafs sich manche bereits bekannte Säuren auf diesem Wege, leichter als bisher, würden erhalten lassen und dafs man auch einige bis jetzt unbekannt gebliebene Verbindungen auf demselben werde erzeugen können.

Deshalb hab' ich zunächst die Allgemeinheit der Reaction durch eine ähnliche Behandlung des Toluidins bethätigt. Die

Erscheinungen, welche man bei der Destillation eines Gemenges von 1 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Oxalsäure beobachtet, sind denen vollkommen analog, welche sich in der entsprechenden Reaction des Anilins darbieten. Es lag nicht im Interesse der Untersuchung, sämmtliche Uebergangsstufen des complicirten Processes hier nochmals im Einzelnen zu verfolgen. Das Rohproduct der Reaction, welches reichliche Mengen von *Tolylformamid* enthielt, wurde daher alsbald mit starker Chlorwasserstoffsäure der Destillation unterworfen. Die mit den Wasserdämpfen übergegangene ölförmige Substanz entwickelte bei der Behandlung mit siedender Natronlauge Ammoniak und die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure eine krystallinische Säure, welche sich bei der Verbrennung, wie bei der Analyse des Silbersalzes, als Tolylsäure erwies. Es war also auch hier aus dem *Tolylformamid* zunächst *Tolonitril* und aus letzterem endlich *Tolylsäure* entstanden:

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)^{II}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CHO\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O + CO_2,$$

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N = C_8H_7N + H_2O,$$

$$C_8H_7N + 2\,H_2O = C_8H_8O_2 + H_3N.$$

Bekanntlich existiren verschiedene Tolylsäuren und es ist wohl kaum zweifelhaft, welche der verschiedenen isomeren Modificationen hier gebildet wird. Da ich jedoch diese Reaction noch etwas weiter zu verfolgen beabsichtige, so will ich auf diese Frage für den Augenblick nicht näher eingehen.

Die in der Phenyl- und Tolylreihe gesammelten Erfahrungen haben, wie sich diefs erwarten liefs, auch in der Naphthylreihe Bestätigung gefunden.

Die Untersuchung der Naphthylkörper in dem angedeuteten Sinne schien von bedeutenderem Interesse, insofern die Verwerthung der neuen Reaction für den Ausbau dieser Gruppe die Bildung einer ganzen Reihe neuer Verbindungen in Aussicht stellte, deren Existenz die Theorie längst angedeutet hatte, deren Darstellung aber trotz wiederholter Anläufe bis jetzt nicht hatte gelingen wollen.

Das Naphthalin, dieses allgemeinste Product der Einwirkung höherer Wärmegrade auf organische Körper, ist merkwürdiger Weise bis jetzt aus einer einfachen, quantitativ verfolgbaren Reaction nicht hervorgegangen. Der Gedanke lag nahe, dafs man dem Naphthalin dereinst in der Spaltung einer Säure begegnen würde, welche zu diesem Kohlenwasserstoff in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie es zwischen Benzol aus Benzoësäure obwaltet.

Diese Säure, welcher die Formel

$$C_{11}H_8O_2$$

zukommt, mufste nach dem angedeuteten Verfahren durch die Einwirkung der Oxalsäure auf das Monamin des Naphthalins, das Naphthylamin, erhalten werden.

1 Mol. Naphthylamin mit etwas mehr als 1 Mol. Oxalsäure destillirt, lieferte ein halbflüssiges Destillat, offenbar ein Gemenge verschiedener Producte. Dieses Destillat wurde ohne weitere Untersuchung in einer Retorte mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und alsdann einem lebhaften Dampfstrom unterworfen. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich reichliche Mengen eines schwach gefärbten Oels von aromatischem Geruch, welches im Wasser untersank und allmälig krystallinisch erstarrte.

Von der Flüssigkeit getrennt und mit Natronlauge eine Zeit lang im Sieden erhalten, löste sich der ölige Körper

unter Ammoniakentwickelung fast vollständig auf. Aus der filtrirten Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein blendend weifser Niederschlag, welcher, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in prächtigen Krystallflittern anschofs. Bei der Analyse ergab sich's alsbald, dafs diese Krystalle die gesuchte Säure darstellen. Diesen merkwürdigen Körper, welchen ich bis jetzt erst in kleiner Menge erhalten habe, hoffe ich zum Gegenstande einer ausführlicheren Untersuchung zu machen, welche ich mir erlauben werde, der Academie in einer späteren Sitzung vorzulegen.

Schliefslich sei es mir gestattet, meinem Assistenten, Herrn Cornelius O'Sullivan, für die bei Anstellung der beschriebenen Versuche mir geleistete Hülfe meinen besten Dank auszusprechen.

Berichtigungen zu Bd. CXLI.

S. 194, *in den Formeln :*	*ist zu setzen :*	*statt :*
$\left.\begin{matrix}Cy_{12}\\ {}^{VI}\,{}''\\ CrPb_3\end{matrix}\right\}S_{12} + 4\left.\begin{matrix}{}''\\ Pb\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 8H_2O$	$4H_2O$	$8H_2O$
$\left.\begin{matrix}Cy_{10}\\ {}^{VI}\,{}''\\ CrPb_2\end{matrix}\right\}S_{10} + 4\left.\begin{matrix}{}''\\ Pb\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 5H_2O$	H_2O	$5H_2O$.

Ausgegeben den 30. März 1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLII. Bandes zweites Heft.

Synthese organischer Säuren;

von *L. Carius.*

I. Chlorigsäurehydrat und Benzol.

In der von mir gegebenen vorläufigen, diesen Gegenstand betreffenden Notiz*) habe ich schon das Allgemeine über die Einwirkung von chloriger Säure in wässeriger Lösung auf ungesättigte organische Molecule mitgetheilt. Die weitere Untersuchung hat das damals Gegebene vollkommen bestätigt, und ich kann jetzt über die mit Benzol erhaltenen Resultate eine erste Mittheilung machen.

Trichlorphenomalsäure, $C_6H_7Cl_3O_5$.

Diese Substanz ist das directe Product der Einwirkung von Chlorigsäurehydrat auf Benzol. Schüttelt man eine wässerige Lösung von reiner chloriger Säure mit Benzol, so entzieht letzteres dem Wasser bald die ganze Menge der Säure und färbt sich dabei eigenthümlich gelb. Nach längerem Stehen und häufigem Schütteln der Flüssigkeiten verändert sich die Farbe der Benzolschicht etwas und der Ge-

*) Diese Annalen CXL, 317.

ruch nach chloriger Säure verschwindet. Durch Verdampfen des überschüssigen Benzols in gelinder Wärme erhält man eine zähe fast farblose Masse, welche Krystalle der Trichlorphenomalsäure abscheidet. Nach diesem Verfahren ist die Darstellung dieser Säure aber äufserst mühsam, da ein grofser Theil der schwierig dargestellten chlorigen Säure verloren geht. Allerdings kann man die Einwirkung der chlorigen Säure auf das Benzol durch Erwärmen bis höchstens 40° unterstützen, und erhält dann eine etwas gröfsere Menge der neuen Säure; es ist aber sehr gefährlich, diesen Versuch mit gröfseren Mengen anzustellen, da sich das über der Flüssigkeit befindliche Gemenge von chloriger Säure und Benzoldampf sehr leicht durch plötzliche Zersetzung der ersteren entzündet.

Weit weniger mühsam ist die Darstellung der Trichlorphenomalsäure, wenn man unmittelbar fein gepulvertes chlorsaures Kalium mit einem Gemenge von Benzol und verdünnter Schwefelsäure zusammenschüttelt. — Für den Zweck der Anwendung dieses Verfahrens habe ich mich zunächst durch einen besonderen Versuch überzeugt, dafs die Chlorsäure hierbei wirklich zu chloriger Säure reducirt wird. Ein Gemisch gleicher Gewichte reinen Schwefelsäurehydrats und Wasser mit etwas Benzol zusammengeschüttelt, entwickelt mit gepulvertem chlorsaurem Kalium schon in der Kälte reichliche Mengen reine chlorige Säure, sehr rasch aber bei 30 bis 40°. Ein sehr grofser Theil der chlorigen Säure wird dabei von dem überschüssigen Benzol zurückgehalten, indem sie dasselbe chemisch verändert; die Producte dieser letzten Reaction lösen sich dann in der verdünnten Schwefelsäure und zum Theil in dem Benzol auf, und werden zum Theil bei weiterem Eintragen von chlorsaurem Kalium unter Bildung von chloriger Säure *) oxydirt. Darauf scheint es mir zu

*) Und Oxalsäure als Oxydationsproduct, siehe unten.

beruhen, dafs das Oxydationsproduct des Benzols, dessen Bildung die Entstehung der chlorigen Säure veranlafst, sich bisher nicht sicher nachweisen liefs. Da bei dem beschriebenen Versuche neben der chlorigen Säure keine Spur eines anderen Gases (Kohlensäure) auftritt, so halte ich für das Wahrscheinlichste, dafs Benzensäure, $C_6H_4O_2$, das Oxydationsproduct ist, dessen Entstehung die Bildung von chloriger Säure veranlafst. Diese Benzensäure wird aber offenbar gleich weiter verändert, und trägt sogar vielleicht selbst mit zur Bildung der Trichlorphenomalsäure bei, welche letztere die Elemente der Benzensäure + 3 Mol. Unterchlorigsäurehydrat enthält:

$$C_6H_4O_2 + \left(O\begin{Bmatrix}Cl\\H\end{Bmatrix}\right)_3 = C_6H_7Cl_3O_5\ ^*).$$

Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure, welche ihr halbes Gewicht Wasser enthält, geht die Bildung der Trichlorphenomalsäure in der Kälte nur langsam vor sich, und Erwärmung ist wegen der bösen Eigenschaften der chlorigen Säure möglichst zu vermeiden.

Die beste Darstellungsweise der Trichlorphenomalsäure ist folgende: Man bringt in Kochflaschen, welche dadurch

---

*) Ein Gemisch von phenylschwefliger Säure, $C_6H_6SO_2$, mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt mit chlorsaurem Kalium bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls reichlich chlorige Säure, ohne von letzterer viel zurückzuhalten, so dafs ich hoffen darf, durch die Untersuchung dieser Reaction, worüber ich demnächst berichten werde, sicheren Aufschlufs zu erhalten. Für jetzt mache ich nur nochmals darauf aufmerksam, dafs es die Entstehung eines Oxydationsproductes durch einfache Reaction sein mufs, welche die Bildung der chlorigen Säure veranlafst. Sowie ja auch bei dem kürzlich von mir beschriebenen Versuche der Oxydation von Benzol durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure (diese Annalen CXL, 322) die *Ameisensäure* wohl nur das weitere Oxydationsproduct eines erst entstandenen einfacheren (Benzensäure) sein kann.

nur etwa zur Hälfte gefüllt werden, ein erkaltetes Gemisch von 1200 Grm. reinen Schwefelsäurehydrates mit 600 Grm. Wasser, setzt 70 bis 80 Grm. *reines* Benzol und nach starkem Schütteln in sehr kleinen Antheilen, etwa je $^1/_2$ Grm., 150 Grm. *reines* *) chlorsaures Kalium hinzu. Das Gefäfs wird mit einem Glasstöpsel lose verschlossen und nach jedesmaligem Eintragen von chlorsaurem Kalium öfter stark geschüttelt, bis das Salz gelöst ist. Am Günstigsten ist eine Temperatur von etwa 18°; es findet dann Anfangs bei jedem neuen Zusatz von chlorsaurem Kalium eine gelinde Temperaturerhöhung statt, wobei man aber sorgen mufs, dafs diese nicht über + 30° steigt. Nachdem etwa die Hälfte des chlorsauren Kaliums eingetragen ist, bleibt am Boden des Gefäfses ein krystallinisches Gemenge von letzterem Salze und saurem schwefelsaurem Kalium; man fährt unter häufigem Schütteln mit Eintragen fort, indem man nur darauf achtet, dafs keine zu starke Erwärmung und Entwickelung von chloriger Säure als Gas stattfindet. Nach 3 bis 5 Tagen pflegt die Operation so weit beendigt zu sein, dafs die geringen Mengen in dem krystallinischen Bodensatze noch enthaltenen chlorsauren Salzes in der Kälte nur noch äufserst langsam zersetzt werden; die Flüssigkeit hat dann auch eine röthlichere Farbe angenommen. Man erwärmt nun den Kolben in Wasser eingesenkt sehr allmälig und unter häufigem Schütteln zuletzt auf 60 bis 70°, bis *alles* Salz gelöst ist. Der Versuch ist beendigt, wenn dabei die wässerige Flüssigkeit wieder röthlich gefärbt erscheint. — Beim Erkalten krystallisirt aus der Lösung saures schwefelsaures

*) Ein Gehalt des chlorsauren Kaliums an Chlorkalium ist sehr nachtheilig; es bilden sich dann reichlich grüngelbe explosive Gase, chlorhaltige Zersetzungsproducte (Perchlorchinon?) und Oxalsäure.

Kalium *) mit Krystallwasser in prächtigen monoklinoëdrischen Tafeln; es ist besser, dieses zu verhüten, indem man die noch etwas warme Flüssigkeit mit ihrem halben Volum Wasser mischt.

Die Trichlorphenomalsäure ist zum gröfseren Theil in der sauren Flüssigkeit, zum Theil aber auch in dem oben aufschwimmenden überschüssigen Benzol gelöst. Den letzteren gewinnt man durch Verdampfen des Benzols aus der abgehobenen bräunlichen, specifisch schweren Flüssigkeit in gelinder Wärme, Ausziehen des braunen theerartigen Rückstandes mit heifsem Wasser und Schütteln der filtrirten wässerigen Lösung mit Aether, wo dann nach dem Abdestilliren des letzteren aus der ätherischen Lösung fast reine Trichlorphenomalsäure zurückbleibt. Häufig krystallisirt dieselbe aber auch schon beim Erkalten zum Theil aus der Benzollösung und kann dann durch blofses Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt werden. — Aus der wässerigen sauren Lösung erhält man die Trichlorphenomalsäure durch Schütteln mit Aether; letzterer löst auch Schwefelsäure und die nie ganz fehlende Oxalsäure **) mit auf, welche sich durch Waschen der Aetherlösung mit Wasser nicht leicht ohne Verlust an der neuen Säure entfernen lassen. Da aber selbst sehr kleine Mengen von Schwefelsäure die Krystallisation der Trichlorphenomalsäure aus dem Rückstande, der bei dem Abdestilliren des Aethers aus der Lösung bleibt, verhindern, so löst man diesen nochmals in Wasser, fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, schüttelt das Filtrat wieder mit Aether und destillirt von Neuem den Aether ab. Der dabei

*) Ich hielt für möglich, dafs bei der Reaction auch überchlorsaures Kalium gebildet würde, was aber nie stattfindet.

**) Oxalsäure ist so leicht lö[illegible]h in Aether, dafs sie sich aus der wässerigen Lösung dadurch ausziehen läfst.

bleibende Rückstand ist eine zähe, schwach gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach Entfernung der letzten kleinen Mengen von Aether durch mehrstündiges Erwärmen auf 40 bis 50° im flachen Gefäfse oder besser im luftverdünnten Raume die Trichlorphenomalsäure zum Theil direct in Krystallen abscheidet, zum Theil erhalten wird, wenn man die zähe Masse mit kaltem Wasser bis zur bleibenden Trübung vermischt. Die von der Säure abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch reichliche Mengen derselben, mehr als das gleiche Volum Wasser davon lösen würde; ihre Gewinnung wird verhindert durch zugleich vorhandene unkrystallisirbare chlorhaltige Nebenproducte der Reaction; siehe unten. — Durch Krystallisation aus so viel heifsem Wasser, dafs sich die Säure beim Erkalten nicht Anfangs ölig abscheidet, erhält man die Trichlorphenomalsäure rein und völlig farblos.

Die so erhaltene Säure gab bei der Analyse folgende Resultate *) :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei :

	1.	2.	3.
Angewandt	0,2934	0,2047	0,2524
Kohlensäure	0,2905	0,2040	0,2502
Wasser	0,0725	0,0526	0,0613.

Durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber :

	1.	2.	3.
Angewandt	0,1508	0,2045	0,2024
Chlorsilber	0,2420	0,3260	0,3235
Metall. Silber	0,0020	0,0048	0,0032.

Daraus folgt die Zusammensetzung :

	Gefunden			Berechnet nach der Formel $C_6H_7Cl_3O_5$
	1.	2.	3.	
Kohlenstoff	27,01	27,18	27,04	27,12
Wasserstoff	2,75	2,86	2,70	2,64
Chlor	40,15	40,21	40,07	40,13
Sauerstoff	—	—	—	30,11
				100,00.

*) Die Substanz zu den Analysen 1 und 2 war bei 100°, die zu 3 bei 120° getrocknet.

Die Zusammensetzung der Säure giebt als einfachsten Ausdruck für ihre Entstehung die Gleichung :

$$C_6H_6 + (ClHO_2)_3 = C_6H_7Cl_3O_5 + OH_2,$$

und ist die Reaction zugleich Addition und doppelte Umlegung, wie ich schon früher andeutete. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der chlorigen Säure machen für dieselbe die rationelle Formel $O\begin{cases}ClO\\H\end{cases}$ am Wahrscheinlichsten, und es würde demnach der Entstehung zufolge die Trichlorphenomalsäure betrachtet werden müssen als :

$$O_3\begin{cases}C_6H_4Cl_3O_2\\H_2\end{cases} = \begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\begin{cases}C_6H_4O_2\\H_3\end{cases}.$$

Sie würde so der rationellen Formel wie überhaupt Zusammensetzung nach als Trichlorsubstitut einer der Aepfelsäure homologen Säure, $O_3\begin{cases}C_6H_7O_2\\H_3\end{cases}$, erscheinen.

Wie ich unten zeigen werde, wird diese letztere Beziehung durch meine bisherige Untersuchung derselben wohl wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht hinreichend sicher erwiesen. Ich belege indessen die Säure zum Zweck ihrer Unterscheidung einstweilen mit dem darauf bezüglichen Namen, *Trichlorphenomalsäure.*

Die Trichlorphenomalsäure ist farblos; sie krystallisirt in monoklinoëdrischen Formen, aus Wasser beim Erkalten in sehr dünnen glänzenden Blättchen, beim langsamen Verdampfen oder aus Alkohol, Benzol oder Aether in dickeren schiefrhombischen Tafeln mit unter dem Mikroscop deutlich erkennbaren Säulenflächen, deren stumpfer Winkel etwa 120° betragen mag, oder auch in oft linienlangen vier- bis sechsseitigen Prismen mit Pyramidenflächen.

Die Säure besitzt ein hohes spec. Gewicht, die geschmolzene und krystallinisch erstarrte gegen 1,5.

Die Säure verändert sich beim Erhitzen unter 130° nicht, bei 131 bis 132° schmilzt sie ohne Veränderung und erstarrt

beim Erkalten zu einer weifsen Krystallmasse. Die geschmolzene Säure entwickelt langsam saure Dämpfe, die sich zu Krystallnadeln condensiren; sie scheinen unveränderte Säure zu sein. Schon wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt entwickelt die Säure weifse Nebel einer neuen Säure und Wasserdampf, und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen fast ganz ohne Verkohlung verflüchtigen; bei rascherem Erhitzen zersetzt sie sich bei 180° etwa unter Kochen und starker Kohleabscheidung. Die Untersuchung der neuen Säure habe ich erst begonnen *).

Trichlorphenomalsäure ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem wenig, in Alkohol und Aether leicht und auch in, besonders warmem, Benzol ziemlich löslich. Die heifs gesättigte wässerige Lösung scheidet beim Erkalten zuerst ölig flüssige, bald erstarrende Säure ab, die verdünntere Lösung kann nach dem Abkühlen oft lange stehen, ohne Krystalle abzuscheiden, das Hineingelangen eines eckigen Körpers bewirkt dann aber sofort die Verwandlung der Flüssigkeit in einen Krystallbrei.

Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft röthlich; beim Verdampfen derselben in der Wärme verflüchtigt sich ein kleiner Theil der Säure mit dem Wasser.

Reductionsmittel wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Trichlorphenomalsäure ein; die wässerige Lösung der Säure mit Zink allein oder Zinn und etwas Schwefelsäure behandelt, enthält dann reichlich freie Salzsäure; die vollständige Entfernung des Chlors aus der Säure erfordert dagegen eine anhaltende Behandlung mit Zink oder Zinn und

---

*) Sollte es gelingen, aus Trichlorphenomalsäure die Elemente von $(\Theta H_2)_3$ fortzunehmen, so würde das Product der Zusammensetzung nach $C_6H_7Cl_3\Theta_5 - (\Theta H_2)_3 = C_6HCl_3\Theta_2$, d. h. Trichlorbenzensäure sein.

Salzsäure, oder mit Jodwasserstoff. In allen Fällen ist das erste Product eine Säure, deren Untersuchung ich noch nicht beendigt habe, welche aber die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zu haben scheint; es würde also diese erste Einwirkung von Reductionsmitteln gemäfs folgender Gleichung stattfinden :

$$C_6H_7Cl_3O_5 + H_6 = C_6H_{10}O_5 + (ClH)_3.$$

Nimmt man die Reduction mit Zinn im grofsen Ueberschufs und concentrirterer Salzsäure, oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure vor, so ist sie in kurzer Zeit beendigt, die Producte sind dann aber andere. Anstatt dafs, wie ich glaubte, hier Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, entsteht, bildet sich *Bernsteinsäure*, wie es scheint durch Zersetzung der vorher gebildeten Säure $C_6H_{10}O_5$, und kleine Mengen einer noch nicht näher untersuchten zweiten Säure; siehe unten.

Die frisch bereitete wässerige Lösung der Trichlorphenomalsäure enthält kein Chlorwasserstoff, nach einiger Zeit dagegen oder rascher beim Kochen enthält sie reichliche Mengen desselben; ob hier dasselbe Product entsteht, wie bei Behandlung mit Metalloxyden, ist wahrscheinlich, aber nicht sicher nachweisbar, da eine vollständige Zersetzung der Trichlorphenomalsäure durch Wasser allein selbst bei 120° im geschlossenen Rohre nicht gelang.

Die Lösung der Trichlorphenomalsäure reagirt stark sauer, und entwickelt mit kohlensauren Salzen Kohlensäure; sie fällt essigsaures Blei und salpetersaures Silber auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak weifs, und verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak nicht. Die Salze der Trichlorphenomalsäure sind aber so aufserordentlich unbeständig, dafs ihre neutrale Lösung schon nach kurzem Stehen in der Kälte saure Reaction annimmt und Chlormetall enthält. Ueberschüssiges Barytwasser bewirkt schon nach kurzem Erwärmen die völlige Zersetzung, unter Bildung von

Chlorbaryum, Wasser und einer neuen Säure, $C_6H_6O_6$ *), nach der Gleichung:

$$C_6H_7Cl_3O_5 + (BaHO)_6 = (ClBa)_3 + C_6H_3Ba_3O_6 + (OH_2)_6.$$

Trichlorphenomalsäure scheint keine Nitroverbindung bilden zu können; durch Kochen mit Salpetersäure, leichter durch chlorsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure wird sie unter Bildung von *Oxalsäure* zerstört; beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber und Ammoniak scheidet sie metallisches Silber ab.

Nebenproducte der Darstellung von Trichlorphenomalsäure.

1. *Oxalsäure.* — Sie entsteht durch weitere Einwirkung des chlorsauren Kaliums und verdünnter Schwefelsäure auf die erst gebildete Trichlorphenomalsäure; ihre Menge ist daher sehr klein, wenn die Reaction vorsichtig geleitet wurde, während sie bei zu raschem Eintragen des chlorsauren Kaliums, zu hoher Temperatur des Gemisches, oder einem Gehalt des chlorsauren Salzes an Chlormetall in reichlicher Menge auftritt. — Ihre Nachweisung ist leicht. Versetzt man die wässerige Lösung des Rückstandes vom Abdestilliren des Aethers aus den aus der sauren Flüssigkeit bei der Darstellung gewonnenen Aetherauszügen mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, so entsteht ein gefärbter Niederschlag von schwefelsaurem und oxalsaurem Baryum, der nach dem Auswaschen durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure leicht *reine* Oxalsäure liefert.

---

*) In meiner vorläufigen Mittheilung habe ich dieser neuen Säure die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_8$, isomer der Schleimsäure, beigelegt. Es war dies ein Irrthum, der durch die Gleichheit der Zusammensetzung der *krystallisirten* Salze, z. B. $C_6H_3Ba_3O_6$, $(OH_2)_2$ und die Beständigkeit dieser Krystallwasserverbindungen veranlaßt worden ist.

Die Identität der so gewonnenen Säure mit gewöhnlicher Oxalsäure wurde nachgewiesen durch Analyse der freien Säure und des Baryumsalzes, Vergleichung der Krystallform der Säure und des neutralen Ammoniumsalzes und Prüfung des Verhaltens des letzteren gegen Chlorcalcium- und Metallsalzlösungen.

2. *Amorphe chlorhaltige Säure.* — Wenn man, wie oben beschrieben, die Trichlorphenomalsäure aus der wässerigen sauren Lösung dargestellt, von Schwefelsäure befreit und aus den Rückständen vom Abdestilliren des Aethers so viel wie möglich durch Krystallisation getrennt hat, so bleibt eine wässerige saure Lösung, welche, wenn überhaupt gefärbt, durch Thierkohle leicht farblos erhalten wird. Aus letzterer kann durch Aether leicht eine chlorhaltige Säure ausgezogen werden, welche ich aber bis jetzt auf keine Weise krystallisirt erhalten konnte *). Diese Säure enthält noch sehr kleine Mengen von Trichlorphenomalsäure beigemengt, die sich darin aber nur nachweisen lassen durch Darstellung der Zersetzungsproducte beider mit Barytwasser. Die Substanz stellt nach mehrtägigem Stehen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure eine kaum flüssige, fast farblose Masse dar, welche an der Luft Wasser anzieht und zerfliefst. Die Lösung reagirt stark sauer; sie verhindert die Fällung des Eisenoxyds und Kupferoxyds durch Alkalien und reducirt Silber als Spiegel aus der ammoniakalischen Lösung, Kupfer als Kupferoxydul aus der Lösung in überschüssiger Kalilösung.

Um einen ungefähren Schlufs auf die Zusammensetzung der Säure machen zu können, habe ich die, wie an-

*) Zuweilen lassen sich daraus noch kleine Mengen von Trichlorphenomalsäure erhalten, wo dann die angegebene Methode zu deren Krystallisation wiederholt werden mufs.

gegeben gereinigte und getrocknete Masse analysirt; die Resultate sind;

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei aus 0,2958 Grm. Substanz 0,2928 Kohlensäure und 0,0870 Wasser; durch Oxydation im geschlossenen Rohre mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber 1) aus 0,1796 Grm. Substanz 0,2870 Chlorsilber und 0,0034 Silber, 2) aus 0,2766 Grm. Substanz 0,4382 Chlorsilber und 0,0041 Silber.

	1.	2.	Die Formel $C_6H_7Cl_3O_5$ verlangt:
Kohlenstoff	27,02	—	27,12
Wasserstoff	3,27	—	2,64
Chlor	40,15	39,69	40,13
Sauerstoff	—	—	30,11
			100,00.

Man erkennt, dafs die Zusammensetzung dieser Substanz so wenig von der der Trichlorphenomalsäure abweicht, dafs sich diese Uebereinstimmung nur durch die Annahme erklären läfst, diese amorphe Säure sei entweder nahe gleich oder gleich zusammengesetzt und in letzterem Falle isomer der Trichlorphenomalsäure.

Die amorphe Säure giebt ihr Chlor leicht ab bei Behandlung mit Zink oder Zinn und Salzsäure sowohl, als auch bei Behandlung mit Barytwasser. Die neben Chlormetall entstehenden Substanzen sind Säuren, welche wie die chlorhaltige amorph sind und amorphe Salze bilden. Dieser Uebelstand, keine gut characterisirten Verbindungen erhalten zu können, hat mich veranlafst, die nähere Untersuchung der amorphen chlorhaltigen Säure zu verschieben, bis ich eine erhebliche Menge derselben zur Verfügung erhalte.

3. *Chlorbenzol*, C_6H_5Cl, findet sich in veränderlichen Mengen in der auf der sauren Flüssigkeit befindlichen braunen Schicht. Destillirt man dieselbe im Kochsalzbade, löst den Rückstand in Alkohol und destillirt wieder, so ist das Chlorbenzol neben Benzol und Alkohol im Destillate und

kann leicht gewonnen werden. Ich habe mich durch Analyse, Siedepunktsbestimmung und Prüfung des Verhaltens gegen Natronhydrat von seiner Identität mit gewöhnlichem Chlorbenzol überzeugt.

Das Auftreten von Chlorbenzol unter diesen Producten macht es einigermafsen wahrscheinlich, dafs die Einwirkung der *Jodsäure* auf Benzol in analoger Weise stattfinde, wie hier die der Chlorsäure *).

In der über der sauren Lösung befindlichen Schichte befindet sich neben den genannten Körpern noch eine in Wasser kaum lösliche chlorhaltige, in zarten gelben Blättchen krystallisirende Verbindung, verschieden von Trichlorphenomalsäure. Sie ist oft kaum nachweisbar und nur zuweilen in reichlicherer Menge vorhanden, so dafs ich ihre Untersuchung erst nach Ansammlung gröfserer Mengen ausführen kann.

Ich bemerke hier nur, dafs ich dieselbe wegen ihrer Aehnlichkeit mit *Perchlorchinon* für dieses halten würde, wenn nicht die Analyse constant einen Gehalt an Wasserstoff und viel weniger Chlor anzeigte.

Endlich ist an demselben Ort eine meist kleine Menge einer dickflüssigen Substanz von theerartigem Geruch vorhanden, die ihrem Verhalten gegen Kalilösung nach wohl Chlorphenol, C_6H_5ClO, sein könnte.

---

*) Leider ist die sehr eingehende Untersuchung hierüber, welche Herr Dr. Peltzer, der uns durch einen allzufrühen Tod entrissen wurde, unternommen hatte, nicht völlig beendigt worden. Da dieselbe in meinem Laboratorium, zum Theil noch in Heidelberg, zum Theil in Marburg geführt wurde, so darf ich mir wohl erlauben zu erwähnen, dafs Dr. Peltzer durch Einwirkung von jodsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure auf Benzol neben C_6H_5J und $C_6H_3J_3$ auch durch Alkalien leicht zersetzbare Jodverbindungen erhielt. Hoffentlich werden die Resultate der Untersuchung, wenn auch in der unvollständigen Form, noch veröffentlicht.

Die Entstehung des Chlorbenzols kann man sich denken gemäfs der Gleichung :

$$C_6H_6 + ClH\Theta = C_6H_5Cl + H_2\Theta.$$

Da auch bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol, wie ich früher zeigte, Chlorbenzol auftritt, so findet vielleicht erst Addition von Unterchlorigsäurehydrat und dann Zersetzung in Wasser und Chlorbenzol statt. — Diese Vermuthung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch das Verhalten von *unterbromiger* und *unterjodiger* Säure *) zu Benzol. Man erhält hier ebenfalls sogar reichliche Mengen von *Brombenzol* oder *Jodbenzol*, und in wässeriger Lösung eine leicht durch Alkalien zersetzbare Jodverbindung, die sich aber von selbst so rasch unter Auftreten von Jod, Jodwasserstoff und Wasser zersetzt, dafs ich sie nicht rein erhalten konnte. Das Hauptproduct dieser freiwilligen Zersetzung ist ein dem Trijodbenzol den Eigenschaften nach gleicher Körper, so dafs dieselbe wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattfindet :

$$C_6H_9J_3\Theta_3 = C_6H_3J_3 + (\Theta H_2)_3,$$

und ich zweifle nicht, dafs es gelingen wird, durch Ausführung des Versuchs im grofsen Mafsstabe nachzuweisen, dafs in der That zuerst das Additionsproduct :

$$C_6H_6 + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}J\\H\end{matrix}\right.\right)_2 = C_6H_9J_3\Theta_3$$

entsteht **).

Die Bildung von Monochlorphenol endlich ist erklärbar nach der Gleichung :

$$C_6H_6 + ClH\Theta_2 = C_6H_5Cl\Theta + \Theta H_2.$$

---

*) Wie sie durch Zufügen von Brom zu in Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd, oder letzterem zu einem Gemenge von Wasser, Jod und Benzol erhalten werden.

**) Dafs die unterjodige Säure additionelle Verbindungen liefert, hat neuerdings auch Lippmann (Compt. rend. LXIII, 968) nachgewiesen.

Reductionsproducte der Trichlorphenomalsäure.

1. *Säure,* $C_6H_{10}O_5$ (?). — Zur Darstellung dieser Substanz habe ich Trichlorphenomalsäure in concentrirter wässeriger Lösung mit Zinkpulver im Wasserbade erwärmt; die Ersetzung des Chlors findet anfangs rasch, später sehr langsam statt, und es ist ein- bis zweitägige Digestion erforderlich; zuletzt wurde die Reaction dadurch unterstützt, dafs ich in kleinen Antheilen Salzsäure bis zu völliger Lösung des überschüssigen Zinks zufügte. Die Reaction kann als beendigt angesehen werden, wenn eine Probe der Flüssigkeit nach Entfernung des Chlorwasserstoffs durch salpetersaures Silber mit letzterem und Ammoniak gekocht, kein Chlorsilber mehr bildet. —. Die erhaltene Lösung wurde mit Barytwasser bis zur beginnenden Fällung von Zinkoxyd versetzt, das Zink durch Schwefelbaryum ausgefällt, aus dem Filtrat das Baryum durch Schwefelsäure und durch wiederholtes Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit die Salzsäure entfernt. Die Lösung des Rückstandes durch Thierkohle filtrirt und verdampft liefert eine farblose, völlig amorphe, an der Luft zerfliefsliche saure Masse, welche nur amorphe Salze bildet, und sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel ist.

Ich habe mehrere Salze dieser Säure, besonders das Baryum- und Kupfersalz, analysirt, und Werthe erhalten, welche durchaus befriedigend mit der Formel $C_6H_{10}O_5$, d. h. einer der Zusammensetzung nach mit Aepfelsäure homologen Säure übereinstimmen. Da indessen der Säure wie ihren Salzen gut characterisirende Eigenschaften fehlen, so verschiebe ich die Angabe dieser analytischen Resultate, bis ich hinreichende Mengen der Säure erhalten habe, um ihre weiteren Reactionen über die Richtigkeit der Formel $C_6H_{10}O_5$ entscheiden zu lassen.

2) *Bernsteinsäure.* — Ich erwartete, dafs durch energischere Reaction die eben beschriebene Säure, $C_6H_{10}O_5$, zu Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, oder einer isomeren Substanz reducirt werden würde; diese scheint aber gar nicht zu entstehen. Das erste Reductionsproduct erleidet vielmehr eine Spaltung unter Bildung von *Bernsteinsäure* und einer amorphen, leichtlöslichen Säure, die aber schwer zu isoliren ist, so dafs ich jetzt noch wenig darüber anführen kann. Andere Producte liefsen sich bisher nicht nachweisen. Es scheint dabei kein Zweifel, dafs hier ebenfalls zuerst die Säure $C_6H_{10}O_5$ entsteht, dieselbe aber unter dem Einflusse der concentrirten Salz- oder Jodwasserstoffsäure sofort zerfällt, nach der Gleichung :

$$C_6H_{10}O_5 = C_4H_6O_4 + C_2H_4O,$$

und dafs die Elemente C_2H_4O dabei eine weitere Veränderung unter Bildung der amorphen Säure erleiden.

Erhitzt man Trichlorphenomalsäure mit möglichst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150 bis 180° und entfernt aus dem Product durch Verdampfen mit Wasser das Jod und die überschüssige Jodwasserstoffsäure, so erhält man neben kohliger Masse fast reine Bernsteinsäure, so dafs, wie es scheint, hier die Elemente C_2H_4O unter Bildung kohliger Massen völlig zerstört werden; in den erhitzten Röhren ist ein sehr kleiner Druck durch kaum nachweisbare kleine Mengen Kohlensäure veranlafst.

Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure findet weder Gasbildung noch Verkohlung statt, und man erhält ein Gemenge von Bernsteinsäure und der amorphen Säure, welche durch Krystallisation zu trennen sind. Die Reduction wird hier aber erschwert durch die Unlöslichkeit der reinen Trichlorphenomalsäure in concentrirter Salzsäure. Letzterem Uebelstande bin ich dadurch begegnet, dafs ich die noch mit der amorphen chlorhaltigen Säure gemengte Trichlorpheno-

malsäure anwandte; es kann diefs für die Darstellung der Bernsteinsäure geschehen, da, wie ich mich überzeugt habe, die amorphe chlorhaltige Säure keine Bernsteinsäure liefert, sondern eine leichtlösliche amorphe Säure, welche sich dann dem Nebenproduct von der Bildung der Bernsteinsäure beimengt. — Versetzt man eine dickflüssige Lösung dieser mit der amorphen Säure gemengten Trichlorphenomalsäure mit *überschüssigem* Zinn und wenig Salzsäure (von 10 bis 15 pC.), so tritt sofort ohne Gasentwickelung beträchtliche Erwärmung ein; ist diese vorüber, so erwärmt man im Wasserbade und setzt nach einigen Stunden allmälig Salzsäure zu, bis ein grofser Theil des überschüssigen Zinns unter Wasserstoffentwickelung gelöst ist. Die Lösung des Productes in Wasser durch Schwefelwasserstoff vom Zinn und durch wiederholtes Abdampfen von der Salzsäure befreit, läfst Bernsteinsäure auskrystallisiren, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten wird.

Die so gewonnene Säure gab bei 100° getrocknet folgende analytische Resultate :

1. *) Aus 0,1310 Grm. Substanz 0,1943 Kohlensäure und 0,0613 Wasser.

2. **) Aus 0,3144 Grm. Substanz 0,4680 Kohlensäure und 0,1507 Wasser.

	1.	2.	Berechnet für $C_4H_6O_4$
Kohlenstoff	40,46	40,60	40,67
Wasserstoff	5,20	5,33	5,09
Sauerstoff	—	—	54,24
			100,00.

Die Säure besitzt also die Zusammensetzung der Bernsteinsäure. Die Vergleichung der Krystallform, des Verhaltens beim Erhitzen und der Löslichkeit zeigte eben so

*) Unter Anwendung von Jodwasserstoff dargestellt.

**) Unter Anwendung von Zinn und Salzsäure dargestellt.

vollkommene Uebereinstimmung mit denen der gewöhnlichen Bernsteinsäure. Sie verändert sich nicht unter 180°,5, bei welcher Temperatur sie schmilzt; bei weiterem Erhitzen mit eingesenktem Thermometer bildet sich bei 220° in dem kälteren Theil des Gefäfses Wasserbeschlag und von da bis gegen 235° siedet sie *). Der Schmelzpunkt der Bernsteinsäure wird zu 180°, der Siedepunkt (zum Theil Bildung von Wasser und Anhydrid) zu 235° angegeben. — Die Löslichkeit wurde bestimmt, indem eine mit auskrystallisirter Säure gemischte Lösung unter öfterem Schütteln 1 bis 2 Stunden bei derselben Temperatur erhalten, dann filtrirt, gewogen, in gewogenem Gefäfse verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet wurde.

Bei 18° gesättigte Lösung gab 1) 22,6650 Grm. derselben 1,3093 Säure und 2) 25,8540 Lösung 1,5360 Säure.

100 Th. Wasser lösen daher bei + 18° C. 1) 6,14 und 2) 6,32 Th. Säure. Da dieses Resultat von den bekannten Angaben über Löslichkeit der Bernsteinsäure erheblich abweicht, so habe ich in genannter Weise auch reine käufliche Bernsteinsäure untersucht; ich fand :

1) Bei 18° C. in 50,7480 Grm. Lösung 2,9375 Säure, 2) bei 17° in 36,4370 Lösung 1,7990 Säure, 3) bei 15° in 29,2012 Lösung 0,9922 Säure bei 100° getrocknet.

100 Th. Wasser lösen danach gewöhnliche Bernsteinsäure : bei 18° C. 6,15 Th., bei 17° 5,19 Th., bei 15° 3,52 Th. Von den bekannten Angaben ist nur eine ältere von Neuforn, welche meinen Beobachtungen nahe kommt, alle andern geben die Löslichkeit viel zu hoch an. — Aus den Angaben von Wirz **) über die Löslichkeit der Adipinsäure (7,73 in 100 Wasser bei 18°) folgt hiernach, dafs diese nur mit einer höheren Homologen vermischte Bernsteinsäure war.

---

*) Die Dämpfe reizen heftig zum Husten.

**) Diese Annalen CIV, 257.

Ich habe unter Anwendung von etwa 500 Grm. des krystallinischen, durch Oxydation von Ricinusöl erhaltenen Säuregemisches vergeblich versucht, Adipinsäure zu isoliren, an deren Existenz indessen kein Zweifel sein kann.

Von Salzen der aus Benzol dargestellten Bernsteinsäure habe ich besonders das saure Ammoniumsalz, erhalten durch Verdampfen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure in der Wärme, und das Baryumsalz untersucht. Die Krystallform beider, von denen das Baryumsalz sich besonders gut zur Vergleichung mit Hülfe des Mikroscopes eignet, sind gleich der der Salze gewöhnlicher Bernsteinsäure, und ich führe hier nur noch die Analysen einiger der untersuchten Salze an.

Baryumsalz. — Das in mikroscopischen durchsichtigen Formen, besonders kurzen rhombischen Pyramiden mit der Endfläche ähnlich, krystallisirte Salz bei 100° getrocknet verlor bei 200° noch 2,23 pC. Wasser; dieser kleine Wassergehalt ($C_4H_2Ba_2O_4$ + aq. verlangt schon 3,46 pC.) ist auch bei dem aus gewöhnlicher Säure erhaltenen Salze vorhanden, ist aber nicht ganz constant.

0,3542 Grm. Salz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2452 Kohlensäure und 0,0574 Wasser; 0,6839 Salz gaben 0,6266 schwefelsauren Baryt, und 0,5092 Salz durch Glühen 0,3937 kohlensauren Baryt.

	bei 200° getrocknet		Berechnet für $C_4H_4Ba_2O_4$
Kohlenstoff	18,89	—	18,97
Wasserstoff	1,80	—	1,58
Baryum	53,87	53,78	54,16
Sauerstoff	—	—	25,29
			100,00.

Kupfersalz. — Bläulich-grünes mikroscopisch krystallinisches Pulver.

Es verlor gegen 200° 1 bis 2 pC. Wasser, und 0,1740 Grm. gaben dann 0,0763 Kupferoxyd, 35,01 pC. Kupfer entsprechend; $C_4H_4Cu_2O_4$ verlangt 35,34 pC. Kupfer.

Bleisalz. — Durch Fällung der freien Säure mit essigsaurem Blei als mikroscopisch-krystallinisches Pulver erhalten.

0,6343 Grm. gaben bei 150° getrocknet durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3440 Kohlensäure und 0,0776 Wasser:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4Pb_2O_4$
Kohlenstoff	14,79	14,86
Wasserstoff	1,36	1,24
Blei u. Sauerstoff	—	83,90
		100,00.

Das durch Fällung in ammoniakalischer Lösung erhaltene basische Bleisalz schmolz beim Kochen der Flüssigkeit zur zähen Masse zusammen, ganz wie bei gewöhnlicher Bernsteinsäure.

Silbersalz. — Durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit salpetersaurem Silber als amorphes Pulver erhalten.

Bei 100° getrocknet gaben 0,2928 Grm. durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1558 Kohlensäure und 0,0339 Wasser, und 0,5170 Salz gaben 0,4375 Chlorsilber und 0,0061 Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4Ag_2O_4$
Kohlenstoff	14,51	14,45
Wasserstoff	1,29	1,20
Silber	64,87	65,07
Sauerstoff	—	19,28
		100,00.

Das Verhalten der Säure gegen Eisenchlorid ist ebenso, wie das gewöhnlicher Bernsteinsäure.

Der *Aethyläther* wurde durch Digestion des getrockneten Silbersalzes mit Jodäthyl, Ausziehen mit Aether und Abdestilliren des Aethers und überschüssigen Jodäthyls dargestellt. Der Siedepunkt des Aethers stieg von 212 bis 214°,

ist also 213° im Mittel, wobei der Werth von N (T—t) nach der Methode von H. Kopp 4°,4 betrug; also corrigirter Siedepunkt bei 0m,7385 Barometerstand = 217°,4 C., mit der Beobachtung von H. Kopp sehr nahe übereinstimmend.

Phenakonsäure, $C_6H_6O_6$.

Mit diesem Namen will ich die Säure belegen, welche als Product der Umsetzung von Trichlorphenomalsäure mit Barythydrat entsteht. Diese schon oben genannte Reaction läfst sich auch so auffassen, dafs der Trichlorphenomalsäure zunächst 2 Mol. ClH als Chlorbaryum und Wasser entzogen würde, und der Rest das 1 At. Chlor gegen OH eintausche:

$$C_6H_7Cl_3O_5 - (ClH)_2 + OH_2 = C_6H_6O_6 + ClH.$$

Nachdem die Zusammensetzung der neuen Säure völlig sicher gestellt war, habe ich versucht, quantitativ die etwas ungewöhnliche Reaction zu controliren, und führe hier die Resultate dieses Versuchs an.

Bei 100° getrocknete Trichlorphenomalsäure wurde in Wasser gelöst, mit etwa 1 Grm. Barytkrystallen versetzt und im Wasserbade digerirt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure sorgfältig entfernt, und in der völlig farblosen Flüssigkeit Chlor und Baryum wie gewöhnlich bestimmt.

0,2510 Grm. Trichlorphenomalsäure gaben so 0,3980 Chlorsilber, 0,0062 Silber und 0,6650 schwefelsauren Baryt.

Für 0,2510 $C_6H_7Cl_3O_5$	gefunden	berechnet
Chlorbaryum	0,2945	0,2950
Schwefels. Baryum	0,6650	0,6610.

Zur Darstellung von Phenakonsäure kann zweckmäfsig nur ganz reine Trichlorphenomalsäure verwandt werden, da es mit ungemeinen Schwierigkeiten verbunden ist, sie von den Producten der Zersetzung der amorphen chlorhaltigen Säure zu reinigen. Am Besten eignet sich Barythydrat als Zersetzungsmittel, da man dann sogleich phenakonsaures Baryum erhält, das einzige Salz, welches eine sichere Rei-

nigung durch Krystallisation gestattet; es ist aber nöthig, mit so verdünnter Lösung zu arbeiten, dafs das entstehende schwerlösliche Salz gelöst bleibt, da es sonst schwierig von dem kohlensauren Baryt zu trennen ist. Die Darstellung ist dann sehr leicht. Die Trichlorphenomalsäure wird in ihrem etwa zwanzigfachen Gewicht Wasser gelöst, eine Lösung von $3^1/_2$ bis 4 Theilen Barytkrystallen auf 1 Theil Säure zugesetzt und im Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendigt, man entfernt dann den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Abdampfen auf $^3/_4$ des Volums und verdampft das Filtrat im Wasserbade zur starken Krystallhaut. Das nach dem Erkalten reichlich in schönen Blättchen (zum Theil auch in körnigen Massen und Häuten) abgeschiedene Baryumsalz wird gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, die Flüssigkeit wieder zur Bildung der festen Haut verdampft u. s. w., bis zuletzt Chlorbaryum mit krystallisirt. — In der Chlorbaryumlösung ist noch reichlich phenakonsaures Salz enthalten; man scheidet daraus das Baryum durch Schwefelsäure genau ab, verdampft das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur, und reinigt die so von Salzsäure befreite Phenakonsäure durch Krystallisation.

Hinsichtlich dieser Darstellung bemerke ich nun noch, dafs die rohe Trichlorphenomalsäure sich defshalb so schlecht dazu eignet, weil die Phenakonsäure sowie deren Salze sehr schwierig krystallisiren, wenn sie mit der aus der amorphen chlorhaltigen Säure entstehenden Säure oder deren Salzen gemengt sind, und eine Trennung durch Darstellung unlöslicher Salze nicht möglich scheint. Da die rohe Trichlorphenomalsäure aber auch Oxalsäure eingemengt enthält, so wird es dann nöthig, sie durch Kochen mit kohlensaurem Kalk unter Zusatz von wenig Kalkmilch zu zerlegen, wobei leichtlösliches phenakonsaures Calcium erhalten wird.

Reine Phenakonsäure gewinnt man durch genaues Ausfällen des Baryums aus der Lösung des *reinen* Baryumsalzes durch Schwefelsäure und Abdampfen im Wasserbade zur Krystallisation.

Die aus Wasser krystallisirte Phenakonsäure enthält Krystallwasser, dessen Menge aber nicht sicher festgestellt werden konnte, da die Bestimmungen differente Resultate lieferten, veranlafst dadurch, dafs die Säure erst gegen 130° die letzten kleinen Mengen des Krystallwassers verliert und dabei zum kleinen Theil selbst verdampft. Die noch feuchten Krystalle der Säure erscheinen völlig durchsichtig, werden aber an der Luft bald undurchsichtig; eine solche durch längeres Liegen über Schwefelsäure getrocknete Säure verlor bei 100° : 0,2172 Grm. Substanz 0,0025 Wasser = 1,15 pC., bei 130° : 0,2238 Grm. Substanz 0,0049 = 2,19 pC. Wasser. Wahrscheinlich besitzt die krystallisirte, nicht verwitterte Säure die Zusammensetzung : $C_6H_6O_6$, aq. *). — Die Verbrennung mit chromsaurem Blei der bei 130° getrockneten Säure führte zu folgenden Resultaten :

	1.	2.	3.
Angewandt	0,2412	0,2526	0,1868
Kohlensäure	0,3650	0,3816	0,2816
Wasser	0,0780	0,0807	0,0622.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung :

	1.	2.	3.	Berechnet f. d. Formel $C_6H_6O_6$
Kohlenstoff	41,28	41,21	41,11	41,38
Wasserstoff	3,59	3,55	3,70	3,45
Sauerstoff	—	—	—	55,17
				100,00.

*) Die ersten von mir ausgeführten Analysen der freien lufttrockenen Säure, die für die vorläufige Publikation benutzt sind, führten entsprechend dem krystallisirten Baryum- und Calciumsalz zu der Formel $C_6H_{10}O_8[= C_6H_6O_6, (OH_2)_2]$; da ich einen so hohen Wassergehalt nicht wieder beobachtet habe, so glaube ich, dafs ein Irrthum vorlag.

Phenakonsäure ist also isomer, und zwar *metamer*, der gewöhnlichen Aconitsäure, woher ich den Namen abgeleitet habe; die Verschiedenheit von derselben ist so grofs, dafs ich darauf nicht näher einzugehen brauche. Die Phenakonsäure zeigt aber im Aeufseren beim Erhitzen und in Salzen einige Aehnlichkeit mit Fumarsäure, $C_4H_4O_4$, und obgleich hier die Isomerie durch die vorhandene Polymerie schon dargelegt ist, so hielt ich doch eine Vergleichung beider Säuren schon für nöthig, um der falschen Vorstellung, die Bildung von Bernsteinsäure aus Trichlorphenomalsäure beruhe auf vorgängiger Bildung von Fumarsäure, zu begegnen. Die Unterschiede treten in den folgenden Angaben von selbst hervor. — Die rationelle Formel der Phenakonsäure mufs ihrer Entstehung und Salzbildung zufolge sein:

$$O_4\left|\begin{matrix}C_6H_2O_2\\H_4\end{matrix}\right. = O_3\left|\begin{matrix}C_6H_2(OH)O_2\\H_3\end{matrix}\right.$$

Interessant in Bezug auf die Entstehung aus Benzol ist die Anwendung der Theorie von Kolbe, der Ableitung von Kohlensäure durch Ersetzung von Sauerstoff, wie die unter Anwendung von Atomen der Elemente geschriebenen Formeln ohne Weiteres zeigen:

$$\left[\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right]\overbrace{C_4H_4Cl_3}^{'''},\ O_3,\ H_3 \qquad \left[\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right]\overbrace{C_4H_3(OH)}^{'''},\ O_3,\ H_3.$$

Trichlorphenomalsäure — Phenakonsäure.

Phenakonsäure krystallisirt in höchstens linienlangen zarten Prismen, Nadeln und breiten Blättern, aus Alkohol in etwas deutlicheren Formen, wahrscheinlich monoklinoëdrisch, und durch Sublimation in vier- bis sechsseitigen durchsichtigen langen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung. Die lufttrockene verwitterte Säure erscheint kreideähnlich weifs. Beim Erhitzen im Rohr verändert sie sich unter 170° gar nicht, abgesehen von geringer Sublimation, die bei 200° rascher stattfindet, so dafs man durch vorsichtiges Erhitzen die ganze Menge unzersetzt sublimiren kann. Bei 220° bildet

sich ein Wasserbeschlag, woraus beim Verdunsten des Wassers eine neue Säure krystallisirt, zugleich tritt Verkohlung des Rückstands ein; weitere und auch gasförmige Producte (Kohlensäure) fehlen. Die Zersetzung unter Bildung von Wasser werde ich eingehend untersuchen. Die Dämpfe der Phenakonsäure reizen wenig zum Husten.

Phenakonsäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

23,8800 Grm. bei 16°,5 gesättigte wässerige Lösung hinterliefsen 0,1595 bei 100° getrockneter Säure; 100 Thl. Wasser lösen also bei 16°,5 0,6723 Thl. Säure oder 148,7 Wasser 1 Thl. Säure.

Phenakonsäure ist in saurer Lösung sehr beständig gegen Oxydationsmittel; in ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silber gekocht scheidet sich allmälig etwas Silber ab. — Eine Nitrosäure konnte nicht erhalten werden; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Phenakonsäure ist eine starke Säure, ihre Salze krystallisiren gut und sind meist $C_6H_3Me_3O_6$ zusammengesetzt; die Säure enthält aber 4 At. überhaupt vertretbaren Wasserstoff. Kalium und Natrium bilden auch krystallisirbare *saure* Salze: $C_6H_4K_2O_6$ und $C_6H_5KO_6$; dagegen habe ich bisher keine Doppelsalze von Kalium oder Natrium mit anderen Metallen erhalten können. — Freie Phenakonsäure giebt mit den gewöhnlichen Reagentien keine Fällungen, die Lösung des neutralen Ammonium- oder Baryumsalzes folgende Reactionen: Eisenchlorid fällt ein bräunlichgelbes pulveriges Eisensalz, dem durch Ammoniak die Säure entzogen wird; essigsaures Kupfer giebt keine Fällung, beim Kochen aber grüne gallertige Flocken, die sich *beim Erkalten wieder lösen;* salpetersaures Silber bringt bei vorsichtigem Zusatz eine wieder verschwindende Trübung hervor, beim Stehen oder Reiben mit dem Glasstab scheidet sich dann ein krystallini-

sches Silbersalz ab; ein Ueberschufs von salpetersaurem Silber fällt dasselbe Silbersalz sogleich, aber amorph; essigsaures Blei verhält sich genau wie salpetersaures Silber und man kann so das Bleisalz schön krystallinisch, oder amorph darstellen; erhitzt man das amorphe Bleisalz mit der Flüssigkeit, welche überschüssiges essigsaures Blei enthält, so löst es sich leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten nicht mehr ab, sondern die ganze, selbst verdünnte Lösung gesteht zu einer opalisirenden *Gallerte*.

Phenakonsaures Kalium. — Durch Ausfällen des Baryums aus der Lösung des Baryumsalzes durch schwefelsaures Kalium oder dieses und zum Theil durch Schwefelsäure erhält man leicht die *drei* verschiedenen Kaliumsalze; sie sind leicht löslich und krystallisiren mit Krystallwasser in Prismen.

Das *zweifach-saure* Salz krystallisirt in schönen monoklinoëdrischen Prismen und Tafeln, an denen $\infty P\infty.[\infty P\infty]$ vorherrschende Form zu sein scheint. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 110° entweicht:

0,7873 Grm. lufttrockenes Salz verlor bei 110° 0,0663 Wasser, entsprechend 8,42 pC.; $C_6H_5KO_6$, OH_2 verlangt 7,83 pC. Wasser.

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben: 0,2373 Grm. Substanz bei 110° getrocknet 0,2918 Kohlensäure und 0,0549 Wasser, und beim Glühen hinterliefsen 0,2784 des Salzes 0,0930 kohlensaures Kalium.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5KO_6$
Kohlenstoff	33,55	33,93
Wasserstoff	2,57	2,36
Kalium	18,92	18,48
Sauerstoff	—	45,23
		100,00.

Dieses saure Salz ist beständig bis gegen 130°, bei welcher Temperatur es sich schon bräunt; bei etwa 200° schmilzt es, entwickelt unter bedeutendem Aufschwellen

stark saure, der Essigsäure ähnlich riechende Dämpfe ohne eine Spur von wasserstoffärmeren Producten (Benzol u. s. w.) und läfst eine kohlige Masse zurück.

Phenakonsaures Ammonium. — Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure verliert beim Kochen oder Abdampfen einen Theil des Ammoniaks und läfst ein krystallisirendes saures Salz zurück. Das zweifach-saure Kaliumsalz verhält sich ebenso, und das zurückbleibende krystallisirende saure Salz scheint die Zusammensetzung $C_6H_4K(NH_4)O_6$, OH_2 zu haben, wie aus einer Kaliumbestimmung folgt.

Phenakonsaures Calcium, $C_6H_3Ca_3O_6(OH_2)_2$. — Man erhält dieses Salz durch Kochen reiner Phenakonsäure mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen zur Krystallhaut, wo es sich beim Erkalten in schönen perlglänzenden Tafeln und Blättchen völlig ähnlich den Briefcouverts des oxalsauren Calciums, oder auch in oft 5 MM. langen aufgewachsenen vierseitigen Prismen mit Endfläche abscheidet. Es verliert sein Krystallwasser erst zwischen 90 bis 150° und verhält sich beim Erhitzen wie das Baryumsalz; es ist leichter löslich in Wasser als letzteres, in Alkohol unlöslich.

0,2431 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,0772 Kalk, entsprechend 22,68 pC. Calcium, und 0,3565 desselben verloren bei 150° 0,0469 Wasser, entsprechend 13,16 pC. Wasser; die Formel $C_6H_3Ca_3O_6(OH_2)_2$ verlangt 22,48 pC. Calcium und 13,48 pC. Wasser.

Das Calciumsalz krystallisirt auch noch mit anderem Wassergehalte; ein bei raschem Abdampfen krystallisirtes Salz enthielt lufttrocken 23,2 pC. Wasser, nahe $(OH_2)_4$ entsprechend.

Phenakonsaures Baryum, $C_6H_3Ba_3O_6$, $(OH_2)_2$. — Dieses Salz, welches man durch Umkrystallisiren des bei Darstellung der Säure gewonnenen aus viel Wasser leicht rein erhält, krystallisirt in sehr schönen perlglänzenden Tafeln, Blättchen

oder zuweilen auch säulenförmig *); es verliert sein Krystallwasser erst zwischen 100 bis 150°; wenige Grade darüber bräunt es sich und giebt später unter starkem Aufschwellen saure Dämpfe wie das Kaliumsalz, es bleibt kohlensaurer Baryt mit sehr wenig Kohle. Das Salz ist schwer löslich in kaltem und nicht viel leichter aber rascher in heifsem Wasser löslich.

122 Grm. bei 17° C. gesättigter Lösung hinterliefsen 1,167 Grm. bei 100° getrocknetem Salz; 100 Theile Wasser lösen also bei 17° 0,9663 $C_6H_3Ba_3O_6(OH_2)_2$.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei aus 0,3280 Grm. Substanz 0,2080 Kohlensäure und 0,0524 Wasser, und durch Trocknen bei 150° aus 0,4120 Substanz 0,0358 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3Ba_3O_6(OH_2)_2$
Kohlenstoff	17,30	17,46
Wasserstoff	1,77	1,70
Wasser	8,69	8,72.

Das bei 150° getrocknete Salz gab bei der Analyse durch Verbrennung mit chromsaurem Blei :

	1.	2.
Angewandt	0,3325	0,2596
Kohlensäure	0,2317	0,1805
Wasser	0,0305	0,0229.

Ebenso bei der Baryumbestimmung :

Aus 1) 0,5445 Grm. Substanz 0,5030 schwefelsaures Baryum; 2) 0,2485 Grm. Substanz 0,1936 und 3) 0,2401 Grm. Substanz 0,1879 kohlensaures Baryum.

Daraus folgt die Zusammensetzung :

---

*) Diese säulenförmigen und eben so auch die körnigen Krystalle, welche letztere bei raschem Abdampfen der Lösung zuweilen entstehen, scheinen beide anderen Krystallwassergehalt zu besitzen.

	1.	2.	3.	Berechnet für $C_6H_3Ba_3O_6$
Kohlenstoff	19,01	18,97	—	19,12
Wasserstoff	1,02	0,98	—	0,80
Baryum	54,31	54,18	54,43	54,59
Sauerstoff	—	—	—	25,49
				100,00.

Phenakonsaures Kupfer. — Dieses Salz läfst sich nicht leicht rein erhalten; obgleich sehr schwerlöslich in Wasser, scheidet es sich doch nicht ab, weder beim Mischen von phenakonsaurem Kalium mit essigsaurem Kupfer, noch aus den durch Kochen von Phenakonsäure mit überschüssigem Kupferoxydhydrat oder Mischung des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhaltenen verdünnteren Lösungen. Die nach den letzten beiden Weisen erhaltenen, intensiv grün gefärbten Lösungen scheiden aber beim Abdampfen in der Wärme ein grünes, undeutlich krystallinisches Pulver ab; dieses ist neutrales Salz.

0,2688 Grm. desselben über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 130° 0,0300 Wasser ab, und 0,2457 desselben gaben 0,0991 Kupferoxyd, entsprechend 11,16 pC. Wasser und 32,13 pC. Kupfer, die Formel $C_6H_3Cu_3O_6$, $(OH_2)_2$ verlangt 11,93 pC. Wasser und 31,49 pC. Kupfer.

Da das Filtrat von diesem Salze bei weiterem Abdampfen fast ganz zu einer grünen gummiartigen Masse eintrocknete, so fällte ich das Salz durch Alkohol aus; dieser Niederschlag löste sich aber nur theilweise wieder in heifsem Wasser, der Rückstand stellte ein intensiv grünes körniges Pulver dar, welches bei 130° getrocknet aus 0,2232 Grm. Substanz 0,1176 Kupferoxyd, entsprechend 42,08 pC. Kupfer lieferte; die Formel des eigentlich neutralen Salzes, $C_6H_2Cu_4O_6$, verlangt 42,48 pC. Kupfer.

Bei einem Versuche endlich, das Doppelsalz $C_6H_3Cu_2KO_6$ darzustellen, erhielt ich durch Verdampfen der in richtigem Verhältnifs gemischten Salzlösungen ein in prächtigen blauen

monoklinoëdrischen Tafeln krystallisirtes, ebenfalls sehr schwerlösliches Salz, dessen Kupfergehalt der Formel $C_6H_3Cu_3O_6$, $(OH_2)_2$ entspricht.

Phenakonsaures Blei, $C_6H_3Pb_3O_6$ (bei 120°). — Um das Salz krystallisirt zu erhalten, versetzt man die Lösung des Calciumsalzes mit höchstens der Hälfte der erforderlichen Menge von essigsaurem Blei, die erst entstandene Trübung verschwindet dann wieder und nach einigem Stehen krystallisirt das Bleisalz in glänzenden, schief rhombischen Täfelchen und Säulen. Das Salz enthält, wie die meisten krystallisirten Salze, wahrscheinlich ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser; bestimmt habe ich diefs nicht; bei 120° verliert es dasselbe.

So getrocknet gaben 0,4239 Grm. Salz durch Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,2303 Kohlensäure und 0,0321 Wasser und 0,4290 Salz 0,4023 schwefelsaures Blei :

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3Pb_3O_6$
Kohlenstoff	14,82	14,96
Wasserstoff	0,84	0,62
Blei	64,04	64,51
Sauerstoff	—	19,91
		100,00.

Phenakonsaures Silber, $C_6H_3Ag_3O_6$ (bei 90°). — In mikroscopischen glänzenden Täfelchen und Prismen erhält man dieses Salz durch Mischung der Lösung eines leichtlöslichen mit unzureichenden Mengen von salpetersaurem Silber; amorph entsteht es, wenn ein Ueberschufs des Fällungsmittels angewandt wurde *). Das Salz verliert bei 90° sein Krystallwasser, über 90° schwärzt es sich, ebenso allmälig wenn

*) Ich weise hierauf besonders hin, da derselbe Umstand sich bei allen schwerlöslichen Salzen dieser Säure zeigt, und in der Löslichkeit letzterer in der Lösung der leichtlöslichen seinen Grund hat.

es mit Wasser gekocht wird, wobei es sich aber reichlich löst; in Essigsäure und in Phenakonsäure ist es leicht löslich.

0,4149 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten amorphen Salzes gaben 0,3422 Chlorsilber und 0,0058 Silber, entsprechend 63,49 pC. Silber; die Formel $C_6H_3Ag_3O_6$, OH_2 verlangt 63,16 pC. Silber.

0,3748 Grm. krystallisirtes bei 90° getrocknetes Salz gaben 0,3220 Chlorsilber und 0,0025 Silber, entsprechend 65,35 pC. Silber, $C_6H_3Ag_3O_6$ verlangt 65,45 pC. Silber.

Aether der Phenakonsäure. — Phenakonsaures Silber liefert mit Jodäthyl leicht den neutralen Aethyläther, $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$, als ölige, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von schwachem Geruch. Ich verschiebe indessen eine weitere Mittheilung über die Aether, da eine genaue Bestimmung des spec. Gew. derselben, deren Umsetzungen und mögliche directe Entstehung aus Trichlorphenomalsäure von grofsem Interesse sind.

Zum Schlufs knüpfe ich an die vorhergehende thatsächliche Mittheilung nur noch die Hinweisung darauf, dafs ich hiermit zum zweitenmale einen auf einfache Reactionen gestützten Uebergang der *kohlenstoffreichen* (s. g. aromatischen) zu den *kohlenstoffärmeren* (s. g. Fettkörpern) Verbindungen gegeben habe. Liefs die von mir zuerst aufgefundene Reaction, wegen der aufsergewöhnlichen Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung der Producte in reichlichen Mengen und in sicher reinem Zustande entgegenstellten, einen Abschlufs jener Untersuchung nicht unmittelbar zu, so darf ich jetzt wohl hoffen, denselben, gestützt auf die bei dieser letzten Untersuchung gemachten Erfahrungen, zu erreichen.

Für die Theorie und Systematik der organischen Chemie kann diese thatsächliche Vereinigung der beiden früher getrennt geglaubten grofsen Gruppen nur den höchsten Gewinn bringen. Dieselben Anschauungen über s. g. Constitution, welche man für die eine Klasse der organischen Verbindungen

hat, mufs, unter Abänderungen, die die Verschiedenheit der Zusammensetzung von selbst zeigt, auch für die anderen Gruppen gelten. — Ich darf nach den mitgetheilten Thatsachen wohl hoffen, dafs meine schon begonnenen Versuche mit Chlorigsäurehydrat und *Naphtalin* den Erfolg einer thatsächlichen Vereinigung der Gruppe des letztern mit der der s. g. aromatischen und somit auch endlich mit der der Fettkörper herbeiführen werden. Wenn diefs gelungen ist, so darf man sicher die volle Analogie bezüglich der s. g. Constitution aller organischen Körper aussprechen, mit genau demselben Rechte, wie für *alle chemischen Vorgänge* ohne Ausnahme nur die Thätigkeit *einer Art chemischen Kraft* angenommen werden darf.

Für die theoretische Ableitung der organischen Verbindungen auseinander bieten sich jetzt auf Thatsachen hinreichend gestützt mehrere Wege dar, wobei ich voraussetze, dafs ein möglichstes Festhalten der atomistischen Theorie geübt werde. Auf die *Synthese* gestützt, ein Weg, der mir einen besondern Vorzug zu verdienen scheint, ist die Herleitung der organischen Verbindungen von der *Kohlensäure* in der von Kolbe mit so grofsem Glück ausgeführten Weise bekanntlich sehr zweckentsprechend und für den Fortschritt der Chemie überaus fruchtbringend. Durch Anwendung der aus den *Volumbeziehungen* der einfachen Körper in Gasform abgeleiteten *Atome* der letzteren würde meines Erachtens sowohl die theoretische Betrachtung als auch die Schreibweise nur noch gewinnen können.

Seit man durch die Untersuchungen von Berthelot die einfacheren Kohlenwasserstoffe (neuerdings sogar complicirtere) eben so direct synthetisch darstellen kann, wie die Kohlensäure, und man ferner aus jenen durch einfache Reactionen jetzt auch weniger einfach

constituirte Verbindungen *) erhalten kann (erstes Beispiel: Glycole durch Wurtz), scheint es mir aber nicht nöthig, alle Verbindungen gerade direct von der Kohlensäure abzuleiten.

In diesem Sinne habe ich schon vor drei Jahren **) eine Ableitung der organischen Chemie von den Kohlenwasserstoffen als Ausgangspunkten empfohlen, und dieselbe in ganz ähnlicher Weise als sehr zweckmäfsig beibehalten. Diese Ansicht hier nochmals zu wiederholen, ist überflüssig; ich hebe nur hervor, dafs sie sich auf die von Kekulé mit so grofsem Erfolge zuerst ausgesprochene Ansicht über die Verbindungsgröfse des Kohlenstoffs, und die damals von mir gelieferte Nachweisung stützt, dafs die s. g. freien Alkoholradicale C_nH_{2n+2} dieselben Producte der Reaction liefern, wie die isomeren C_nH_{2n+2}, welche Nachweisung bald darauf von Schöyen und besonders Schorlemmer so schön vervollständigt wurde.

Herrn Herrmann, zweitem Assistenten am hiesigen Laboratorium, fühle ich mich für die thätige Hülfe, welche er mir bei vielen der oben beschriebenen Versuche leistete, sehr zu Danke verpflichtet.

Marburg, Januar 1867.

*) Ich glaube hier nochmals darauf hinweisen zu sollen, dafs in der Einwirkung von unterchloriger und chloriger Säure jetzt ein Mittel der Synthese complicirterer organischer Verbindungen von sehr allgemeiner Anwendbarkeit gegeben ist. Die vor mehreren Jahren von Brodie dargestellte *Graphitsäure*, $C_{11}H_4O_5$, hat wahrscheinlich eine völlig analoge Entstehungsweise, wie z. B. die Phenakonsäure.

**) Diese Annalen CXXVI, 210 u. f. — Zu den nothwendig gewordenen Ausdehnungen jener Ansicht gehört besonders die Annahme verschiedener Bedeutung der mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome hinsichtlich ihrer Vertretung, welche durch die Untersuchung der Pseudoalkohole und verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe erwiesen ist.

Ueber die Beziehungen zwischen den Producten stufenweiser Oxydation und der Molecularconstitution der oxydirten Körper;

von *E. T. Chapman* und *W. Thorp.*

Wir glauben es als allgemein zugestanden betrachten zu dürfen, dafs das jetzt die Chemiker als das wichtigste beschäftigende Problem das der Isomerie ist. Zwei Methoden giebt es, nach welchen die Lösung dieses Problems versucht werden kann. Entweder können wir die isomeren Verbindungen synthetisch darstellen und sie vergleichen, oder wir können die bereits gebildeten isomeren Verbindungen in ihre näheren Bestandtheile zersetzen. Die erstere Methode bedarf der Beihülfe der zweiten, da isomere Körper oft fast ganz übereinstimmende physikalische Eigenschaften besitzen und also die Entscheidung schwierig sein kann, ob solche Körper nicht in Wirklichkeit identisch, und nicht lediglich isomere seien. Alle solche Merkmale, wie der Siede- und der Schmelzpunkt u. a., können in Folge der Anwesenheit von Spuren fremdartiger Substanzen trügerische Anhaltspunkte für die Entscheidung sein. Wir bedürfen defshalb einer Methode, mittelst deren wir bestimmen können, welche näheren Bestandtheile in isomeren Körpern enthalten seien. Wir glauben, dafs die stufenweise Oxydation eine solche Methode gewährt. Bevor jedoch diese Methode angenommen und angewendet wird, mufs untersucht werden, wie sich in Beziehung auf sie solche Körper verhalten, deren Molecularconstitution als eine wohlbekannte betrachtet werden darf, und ferner auch solche Producte, die man als nähere Oxydationsproducte bezeichnen darf: namentlich die Säuren aus der Essigsäure-Reihe. Wir haben uns mit dieser Unter-

suchung beschäftigt, und wenn sie auch bis jetzt sich auf Substanzen beschränkte, welche zu der Weingeist-Reihe in näherer Beziehung stehen, so hat sie uns doch zu der Schlufsfolgerung geführt: dafs bei der stufenweisen Oxydation complicirter zusammengesetzter organischer Molecüle einfacher zusammengesetzte Gruppen hervorgebracht werden; dafs diese einfacher zusammengesetzten Gruppen die in den oxydirten Substanzen enthaltenen Radicale repräsentiren; und schliefslich dafs diese repräsentirenden Gruppen selbst nur sehr schwierig weiter oxydirt werden können.

1) Alle von der Weingeist-Reihe sich ableitenden Körper, welche wir bis jetzt oxydirt haben, ergaben Säuren aus der Essigsäure-Reihe, und in einigen Fällen Kohlensäure. Der erste Schritt in dieser Untersuchung mufs also sein, die Einwirkung oxydirender Agentien auf diese Klasse von Säuren zu erforschen. In dieser Absicht wurden drei Lösungen bereitet, welche resp. 3, 5 und 8 pC. zweifach-chromsaures Kali enthielten. Sie wurden dargestellt durch Auflösen der nöthigen Menge sauren chromsauren Kali's in Wasser und Zusatz von hinreichend viel Schwefelsäure, um das Kali in zweifach-schwefelsaures Salz überführen und mit dem Chrom schwefelsaures Chromoxyd bilden zu können. Diesen Lösungen wurden kleine Mengen reiner *Essigsäure* zugesetzt, die Mischungen in Glasröhren eingeschmolzen und diese 12 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Bei nachheriger Untersuchung der Röhren fand sich die Farbe der 3- und der 5procentigen Lösung nicht bemerklich verändert, die der 8procentigen etwas, aber keine der Röhren liefs bei dem Oeffnen Gas ausströmen. Alle drei Röhren wurden nun wiederum zugeschmolzen und wie zuvor 24 Stunden lang erhitzt, zugleich mit einer ähnlichen Röhre, welche die 8procentige Lösung ohne Zusatz von Essigsäure enthielt; die in den Röhren enthaltenen Flüssigkeiten zeigten dann

eine schwache Abänderung der Farbe, die indessen nicht bemerklich stärker war als die der Flüssigkeit, welche keine Essigsäure enthielt; noch wurde wenig oder kein Gas entwickelt. Alle vier Röhren wurden nun 4 Stunden lang auf 130° C. erhitzt; bei dem Oeffnen derselben entwich aus jeder Röhre Gas, doch nur wenig aus der mit 3- und der mit 5procentiger Lösung beschickten; aber die mit 8procentiger Lösung beschickten Röhren gaben etwas mehr. Das Gas aus der Röhre, welche 8procentige Lösung und Essigsäure enthielt, wurde auf Kohlensäuregehalt untersucht, von welcher Säure es eine kleine Menge enthielt. Der Inhalt aller drei Röhren wurde nun der Destillation unterworfen, die Destillate wurden mit überschüssigem kohlensaurem Baryt gekocht, filtrirt, auf dem Wasserbad eingedampft und die Procentgehalte an Baryum bestimmt. Die Resultate waren die folgenden :

Nr.	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret.	Entspr. Säure
1)	0,4366	0,3978	53,57	53,73	Essigsäure
2)	0,2984	0,2720	53,60	"	"
3)	0,3308	0,3015	53,59	"	"
4)	0,4082	0,3718	53,55	"	"
5)	0,3464	0,3154	53,54	"	"
6)	0,4688	0,4272	53,58	"	"

Die Zahlen Nr. 1 u. 2 wurden mit der 3procentigen, die Zahlen Nr. 3 u. 4 mit der 5procentigen, die Zahlen Nr. 5 u. 6 mit der 8procentigen Lösung erhalten. — Aus diesen Resultaten geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die Essigsäure der Einwirkung dieses Oxydationsmittels vollkommen widersteht.

2) *Propionsäure* war das nächste Glied der Säurereihe, mit welchem Versuche angestellt wurden. Sie war aus Aethylcyanür dargestellt. Sie wurde mit der 5procentigen Lösung 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt der Röhre

wurde verdünnt und der Destillation unterworfen; die Verdünnung war nöthig, weil der Siedepunkt der Mischung beträchtlich oberhalb des Siedepunktes des Wassers lag, und sonst der Versuch nicht für die Temperatur gegolten hätte, für welche er angestellt werden sollte. Das (von Schwefelsäure freie) Destillat wurde mit titrirter Kalilösung neutralisirt, Schwefelsäure in solcher Menge zugesetzt, dafs zwei Drittheile des Kali's zu schwefelsaurem Kali werden konnten, die Mischung der Destillation unterworfen, das Destillat in ein Barytsalz umgewandelt und der Baryumgehalt des letzteren bestimmt.

Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
0,4032	0,3306	48,22	48,41	Propionsäure
0,4648	0,3815	48,27	„	„

Dieser Theil der Propionsäure war also unverändert. — Wäre nun Essigsäure gebildet worden, so wäre diese mit dem Kali verbunden in der Retorte geblieben; es wurde defshalb überschüssige Schwefelsäure zu dem Inhalt der Retorte gesetzt und destillirt; das Destillat wurde wie zuvor in ein Barytsalz umgewandelt und der Baryumgehalt desselben bestimmt.

Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
0,3975	0,3266	48,83	48,41	Propionsäure
0,3624	0,2976	48,28	„	„

Diese Zahlen beweisen, dafs keine Essigsäure zugegen war. Es läfst sich somit nicht bezweifeln, dafs auch die Propionsäure länger fortgesetztes Digeriren mit verdünnter Chromsäure bei 100° verträgt; bei höherer Temperatur wird jedoch die Propionsäure leicht durch Oxydationsmittel zer-

setzt. Vierstündiges Digeriren mit 8procentiger Chromsäurelösung bei 130° genügt, beträchtlich viel Kohlensäure sich entwickeln zu lassen *).

3) *Valeriansäure* wurde nun der Einwirkung von Oxydationsmitteln unterworfen. Wie die vorhergehende Säure widersteht auch sie der Einwirkung derselben bei der Temperatur des siedenden Wassers, aber bei 130° C. wird sie ziemlich rasch zersetzt. Wie bei der Essigsäure wurden auch hier gleichzeitig drei Versuche, mit 3-, 5- und 8procentiger Lösung angestellt, und das Erhitzen im Wasserbade 12 Stunden lang fortgesetzt. Die Röhren mit 3- und mit 5procentiger Lösung gaben bei dem Oeffnen kein Gas, die Röhre mit 8procentiger Lösung gab etwas. Die in jeder der drei Röhren enthaltene Flüssigkeit wurde verdünnt und der Destillation unterworfen; die aus der 3procentigen Flüssigkeit (A) und aus der 5procentigen (B) erhaltenen Destillate wurden sofort in Barytsalze umgewandelt; das von der 8procentigen Flüssigkeit erhaltene Destillat (C) wurde mit titrirter Kalilösung neutralisirt, und durch Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure und Destillation in drei Fractionen getheilt, von welchen die erste (a) und die dritte (c) in Barytsalze umgewandelt wurden. In der folgenden Tabelle sind die Baryumgehalte dieser Salze (hier durch Ausfällen in der Form von schwefelsaurem Baryt bestimmt) angegeben:

---

*) Bei der Oxydation des aus Kohlenoxyd und Natrium erhaltenen Ketons erhitzte Wanklyn diese Substanz, welche Essigsäure und Propionsäure liefert, zusammen mit überschüssigem zweifachchromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre. Es wurde dabei keine Kohlensäure gebildet, was beweist, dafs bei diesem Versuche keine jener beiden Säuren zersetzt wurde. (Vgl. diese Annalen CXL, 215.)

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret.	Entspr. Säure
A	0,3608	0,2457	40,05	40,41	Valeriansäure
	0,4114	0,2808	40,13	„	„
B	0,2998	0,2044	40,09	„	„
	0,3670	0,2504	40,11	„	„
Ca	0,3938	0,2694	40,21	„	„
	0,3078	0,2102	40,16	„	„
Cc	0,4054	0,2773	40,22	„	„
	0,3726	0,2548	40,21	„	„

Hiernach ist die Valeriansäure bei dem beschriebenen Verfahren unverändert geblieben *).

4) Endlich wurde auch noch *Capronsäure* der Einwirkung oxydirender Agentien unterworfen. Zwei Präparate von dieser Säure wurden zu den Versuchen angewendet: ein aus Amylcyanür dargestelltes und ein aus einem Keton dargestelltes, welches durch Destillation von ricinölsaurem Kali erhalten war (dieses Keton giebt bei der Oxydation Capronsäure und Kohlensäure). Beide Präparate wurden der Einwirkung von 5procentiger Chromsäurelösung 12 Stunden lang bei der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt; keines erlitt eine bemerkliche Veränderung, obgleich in beiden Fällen die Farbe der Flüssigkeit etwas blasser wurde. In beiden Fällen wurde dann die flüchtige Säure durch Destillation aus der Flüssigkeit abgeschieden und zu Barytsalz umgewandelt. Die Bestimmungen 1 u. 2 in der folgenden Tabelle beziehen sich auf Capronsäure aus Amylcyanür, die Bestimmungen 3 u. 4 auf Capronsäure aus dem erwähnten Keton.

*) Eine Probe Valeriansäure verhielt sich bei der Behandlung in der oben angegebenen Weise anders: sie wurde rasch zersetzt, unter Bildung von Buttersäure und Kohlensäure. Diese Säure war aus einer Handlung in London bezogen, aber wir konnten Nichts über ihre Herkunft erfahren; sie konnte nicht eine primäre Säure gewesen sein.

Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret.	Entspr. Säure
1) 0,4444	0,2824	37,37	37,33	Capronsäure
2) 0,3886	0,2472	37,48	"	"
3) 0,4306	0,2728	37,25	"	"
4) 0,3946	0,2497	37,21	"	"

Es ist vielleicht der Mühe werth mitzutheilen, dafs für die Umwandlung der höheren Säuren in ihre Barytsalze Barythydrat Vorzüge vor kohlensaurem Baryt besitzt.

Nun wurde die Einwirkung von verdünnter Uebermangansäure untersucht. Ist dieses Oxydationsmittel verdünnt, so hat es auf Essigsäure und Propionsäure, selbst bei dem Kochen mit denselben, wenig oder keine Einwirkung. Aber im concentrirteren Zustande zersetzt es dieselben ziemlich rasch. Da es indessen nicht unsere Absicht war, mit dieser Substanz zu arbeiten, so haben wir die Einwirkung derselben auf die Säuren der Essigsäure-Reihe nicht weiter untersucht.

Wir glauben in den vorstehenden Versuchen eine Rechtfertigung für unsere Angabe sehen zu dürfen, dafs unter gewöhnlichen Umständen und bei der Temperatur des Wasserbades diese Säuren durch verdünnte Chromsäure nicht angegriffen werden.

Wir wollen hier noch einiger Ausnahms-Umstände erwähnen, welche von grofsem Einflusse auf die Raschheit der Einwirkung der Chromsäure sind. Diese Einwirkung wird gefördert

1) durch Anwesenheit eines grofsen Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure;

2) durch Anwesenheit von freier Chromsäure; nämlich von Chromsäure, die von dem Kali wirklich abgeschieden wurde;

3) durch die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge Manganhyperoxyd.

Für den ersten Fall ist zu bemerken, dafs auf Essigsäure und Propionsäure die Anwesenheit eines Ueberschusses von Schwefelsäure keinen Einflufs hat, aufser wenn dieser Ueberschufs so grofs ist, dafs bei dem Mischen mit Wasser Hitze entwickelt wird. Wir können für die stärkere Einwirkung in dem zweiten und dritten Fall keine Erklärung geben.

Wenn man andererseits Phosphorsäure an der Stelle der Schwefelsäure anwendet, so erhält man eine oxydirende Mischung, welche auf die Säuren der Essigsäure-Reihe gar keine Einwirkung ausübt, wenn sie auch ganz fähig ist, Alkohol u. a. zu oxydiren.

Nachdem wir bewiesen haben, dafs die Säuren aus dieser Reihe, wenn einmal durch Oxydation gebildet, durch einen Ueberschufs des Oxydationsmittels nicht zerstört werden, sind wir in der Lage, die Wirkungen dieser Oxydation auf eine Reihe von Verbindungen beobachten zu können, deren Molecular-Constitution eine wohlbekannte ist. Die für diese Reihe von Versuchen gewählten Substanzen waren die folgenden:

1) Aethylalkohol
2) Amylalkohol
3) Essigsaures Aethyl
4) Essigsaures Methyl
5) Essigsaures Amyl
6) Valeriansaures Amyl
7) Salpetrigsaures Amyl
8) Salpetersaures Aethyl
9) Salpetersaures Methyl
10) Aethyljodür
11) Amyljodür
12) Isopropyljodür
13) Aethylamin
14) Propylamin
15) Amylamin
16) Aethylamylamin.

Wir wollen diejenigen Oxydationsproducte als *nähere* bezeichnen, welche erhalten werden, wenn man die Oxydation so weit vor sich gehen läfst als diefs ohne Gefährdung der entstandenen Säuren möglich ist; und als *intermediäre* Oxydationsproducte wollen wir diejenigen bezeichnen, welche erhalten werden entweder bei Abkürzung der Dauer der

Einwirkung, oder bei Anwendung einer ungenügenden Menge des Oxydationsmittels.

1) *Aethylalkohol.* — Es war zunächst nöthig, chemisch reinen Alkohol zu erhalten. Zur Prüfung der Reinheit desselben wurde ein Theil desselben mittelst überschüssiger Chromsäure oxydirt, die dabei entstandenen Säuren wurden abdestillirt, das Destillat *nahezu* mit Kali neutralisirt und die Destillation weiter fortgesetzt bis der Rückstand trocken war. Da alle Säuren der Essigsäure-Reihe, und jedenfalls die niedrigeren Glieder dieser Reihe, aus ihren Verbindungen durch Essigsäure ausgetrieben werden, so müfsten bei Anwesenheit homologer Alkohole durch Oxydation derselben Säuren entstanden sein, welche eine andere Sättigungscapacität besitzen als die Essigsäure, und diese Säuren müfsten in der oben erwähnten kleinen Fraction sich angehäuft haben. Wenn also eine Probe Alkohol bei dieser Behandlung nur Essigsäure lieferte, so war sie offenbar frei von homologen Alkoholen; und da sie vorher mit Aetzkali digerirt worden war, so mufste sie auch frei von zusammengesetzten Aethern sein. Der Alkohol wurde mit einer zur Hervorbringung der näheren Oxydationsproducte unzureichenden Menge Chromsäure oxydirt; Aldehyd und Essigsäure wurden erhalten, und auch eine neutrale Flüssigkeit, welche mit Wasser nicht vollständig mischbar war und den Geruch des Essigsäureäthers besafs; durch Digeriren derselben mit Kali, Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und Abdestilliren der so frei gemachten Säure wurde reine Essigsäure erhalten. Eine andere Portion des Alkohols wurde mit überschüssiger Chromsäure etwa drei Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt; der Inhalt der Röhre wurde der Destillation unterworfen und das Destillat nach Liebig's Verfahren der

fractionirten Sättigung untersucht; wir konnten kein anderes Product als nur Essigsäure finden.

2) *Amylalkohol.* — Eine Portion dieses Alkohols wurde mit 5procentiger Chromsäurelösung eine Stunde lang digerirt; der Inhalt der Röhre wurde destillirt und das Destillat mit schwefelsaurem Natron gesättigt, wodurch die ölige Schichte an der Oberfläche desselben beträchtlich vermehrt wurde. Diese ölige Schichte wurde decantirt, destillirt und mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, wodurch sie theilweise gelöst wurde. Das ungelöst Bleibende (wahrscheinlich ein zusammengesetzter Aether) wurde decantirt und mit alkoholischer Kalilösung digerirt, dann mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und destillirt. Die Lösung in dem wässerigen kohlensauren Natron wurde gleichfalls in letzterer Weise behandelt. Das ursprüngliche Destillat, welches mit schwefelsaurem Natron gesättigt worden war, wurde noch einmal destillirt; alle drei Destillate besafsen saure Reaction und den Geruch und Geschmack der Valeriansäure. Sie wurden zu Barytsalzen umgewandelt; die in diesen Salzen gefundenen Baryumgehalte sind unten angegeben. — Eine andere Portion des Amylalkohols wurde 6 bis 7 Stunden lang mit einer 5procentigen Chromsäurelösung digerirt; kein Gas wurde entwickelt. Der Inhalt der Röhre wurde verdünnt und destillirt; das Destillat, welches in Alkalien vollständig löslich war, wurde nach Liebig's Verfahren in drei Fractionen geschieden und die erste und die dritte Fraction in Barytsalze umgewandelt; auch die in diesen Salzen gefundenen Baryumgehalte sind in der folgenden Zusammenstellung angegeben. Alle diese Baryumgehalte entsprechen der Valeriansäure.

Nr.	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
1)	Freie Säure :				
	0,5782	0,3960	40,27	40,41	Valeriansäure
2)	Im Destillat gebliebene freie Säure :				
	0,4362	0,2991	40,32	„	„
3)	Säure aus dem Aether :				
	0,3774	0,2588	40,32	„	„
	0,3814	0,2620	40,38	„	„
4)	Erste Fraction :				
	0,2998	0,2053	40,27	„	„
	0,3228	0,2215	40,35	„	„
5)	Dritte Fraction :				
	0,3436	0,2353	40,27	„	„

Die erste Oxydation der beiden vorhergehenden Alkohole ergab ein complicirtes Resultat. In beiden Fällen wurde unzweifelhaft das entsprechende Aldehyd gebildet; in beiden Fällen wurde auch ein zusammengesetzter Aether und aufserdem die entsprechende Säure gebildet. Wie sich weiter unten ergeben wird, haben wir bewiesen, dafs diese beiden zusammengesetzten Aether — essigsaures Aethyl und valeriansaures Amyl — bei der Oxydation je nur Eine Säure : Essigsäure oder Valeriansäure, geben. Es hat defshalb die anscheinende Complication der Producte in Wirklichkeit keinen Einflufs auf das Endresultat.

3) *Essigsaures Aethyl.* — Diese Verbindung wurde sowohl mittelst Chromsäure als auch mittelst Uebermangansäure oxydirt; mittelst der ersteren (A) bei der Siedetemperatur des Wassers, mittelst der letzteren (B) sowohl in der Kälte (a) als in der Siedetemperatur (b). Die Producte dieser drei Operationen wurden, jedes für sich, der Destillation unterworfen und jedes Destillat in Barytsalz umgewandelt; die darin gefundenen Baryumgehalte sind in der folgenden Tabelle angegeben; sie entsprechen alle der Essigsäure :

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
A :	0,4264	0,3885	53,64	53,73	Essigsäure
	0,3712	0,3384	53,67	„	„
Ba :	0,3455	0,3153	53,66	„	„
Bb :	0,4212	0,3846	53,70	„	„

4) Essigsaures Methyl. — Diese Verbindung wurde mittelst Chromsäure oxydirt; sie gab Essigsäure und Kohlensäure. Auch auf Ameisensäure wurde geprüft und dieselbe gefunden, obgleich die gröfsere Menge dieser Säure sich offenbar zu Kohlensäure und Wasser zersetzt hatte.

5) Essigsaures Amyl. — Diese Verbindung ist nicht leicht zu oxydiren; bei Anwendung von 5 procentiger Chromsäurelösung ist mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade nothwendig. Bei unvollständiger Oxydation scheint Valeraldehyd gebildet zu werden. Bei hinlänglich weit geführter Oxydation entstehen aber nur Essigsäure und Valeriansäure. Diefs wurde in der Art nachgewiesen, dafs der Inhalt der Digerir-Röhre verdünnt und der Destillation unterworfen, das Destillat nach Liebig's Verfahren in drei Fractionen getheilt, die erste und die letzte Fraction in Barytsalz umgewandelt und in diesem der Baryumgehalt bestimmt wurde. Der Baryumgehalt in der ersten Fraction (a) entsprach der Valeriansäure, der in der dritten Fraction (b) der Essigsäure:

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
a :	0,4416	0,3029	40,33	40,41	Valeriansäure
	0,4764	0,3258	40,21	„	„
b :	0,4145	0,3768	53,46	53,73	Essigsäure
	0,3624	0,3297	53,49	„	„

6) Valeriansaures Amyl. — Diese Substanz ist sogar noch schwieriger zu oxydiren, als die correspondirende essig-

saure Verbindung. Sie verträgt nicht eine viel höhere Temperatur als 100° C., und auch nicht die Einwirkung einer sehr concentrirten Chromsäurelösung. Doch gelang es durch Anwendung eines grofsen Ueberschusses von verdünnter Chromsäure ziemlich leicht, die Oxydation zu bewirken. Durch Destillation und Fractionirung des Destillates nach Liebig's Verfahren wurde aufser Zweifel gestellt, dafs wir es hier nur mit Valeriansäure zu thun hatten. Die erste (a) und die letzte Fraction (b) wurde in Barytsalze umgewandelt, und der Baryumgehalt darin bestimmt:

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
a :	0,4286	0,2938	40,30	40,41	Valeriansäure
	0,8578	0,2454	40,38	"	"
b :	0,8582	0,2454	40,28	"	"

Alle diese Zahlen entsprechen der Valeriansäure.

7) Salpetrigsaures Amyl. — Diese Substanz giebt, wie wir bereits anderswo *) gezeigt haben, bei der Oxydation Salpetersäure und Valeriansäure, und bei unvollständiger Oxydation valeriansaures Amyl.

8) Salpetersaures Aethyl giebt bei der Oxydation Salpetersäure und Essigsäure.

9) Salpetersaures Methyl ergab uns bei der Oxydation Salpetersäure und Kohlensäure.

10) Aethyljodür. — Diese Verbindung läfst sich ohne Schwierigkeit oxydiren. Während des Digerirens wird Jod in reichlicher Menge frei. Der Inhalt der Digerir-Röhre wurde verdünnt und der Destillation unterworfen, das Destillat zur Entfernung des Jods mit Quecksilber behandelt, nochmals

*) Journ. of the Chem. Soc. August 1866.

destillirt und in drei Fractionen getheilt. Die erste (a) und die letzte Fraction (b) wurden in Barytsalz umgewandelt und der Baryumgehalt in demselben bestimmt:

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
a :	0,3989	0,3637	53,61	53,73	Essigsäure
b :	0,3838	0,3500	53,62	„	„

In beiden Fällen entsprach er essigsaurem Salz.

11) Amyljodür. — Diese Verbindung ist etwas schwierig zu oxydiren; doch gelingt es auch sie in solcher Weise, wie hier beschrieben wurde, zu einer Säure umzuwandeln. Diese Säure erwies sich nach dem Beseitigen des Jods als reine Valeriansäure. Es wurde diefs in der Art festgestellt, dafs sie in drei Fractionen getheilt, die erste (a) und die dritte Fraction (*b*) in Barytsalz umgewandelt und in diesem der Baryumgehalt bestimmt wurde.

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
a :	0,4226	0,2899	40,34	40,41	Valeriansäure
	0,4074	0,2796	40,36	„	„
b :	0,2788	0,1918	40,45	„	„

12) Isopropyljodür. — Diese Verbindung entwickelte während der Oxydation derselben viel Gas, welches als Kohlensäuregas nachgewiesen wurde. Der Inhalt der Digerir-Röhre wurde ebenso behandelt, wie dies bei den Versuchen mit Jodäthyl der Fall war; die so erhaltene erste (a) und letzte (b) Fraction wurden in Barytsalze umgewandelt und erwiesen sich nach dem Baryumgehalt dieser Salze als reine Essigsäure.

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret.	Entspr. Säure
a :	0,3570	0,3249	53,51	53,73	Essigsäure
b :	0,3672	0,3349	53,63	„	„

13) Aethylamin. — Es ist bereits *) nachgewiesen worden, dafs diese Verbindung bei der Oxydation Essigsäure liefert.

14) Propylamin. — Wir wissen, dafs Isopropyl-Verbindungen bei der Oxydation nicht Propionsäure geben, und auch, dafs es möglich ist, eine Propylverbindung, nämlich Propylamin, darzustellen. Nun ist es wahrscheinlich, dafs es noch gelingen werde, die substituirten Ammoniake in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln und auf diese Art in der Alkohol-Reihe aufwärts zu steigen. Unter diesen Umständen war es offenbar von gröfster Wichtigkeit, zu bestimmen, ob das aus Aethylcyanür erhaltene Propylamin eine primäre oder eine secundäre Verbindung sei. Ist die hier beschriebene Untersuchungsmethode von irgend einem Werth, so wird sie diese Frage sofort zur Entscheidung bringen. Wir haben defshalb Propylamin oxydirt. Der Versuch wurde in einer Digerir-Röhre ausgeführt, unter Anwendung von 3procentiger Chromsäurelösung, bei 100°. Nach beendigter Einwirkung wurde die Röhre geöffnet und das entweichende Gas über Quecksilber aufgesammelt. Bei Zusatz von Kali zu diesem Gas trat nicht die geringste Absorption ein, und Kohlensäure war also in demselben nicht vorhanden. Der Inhalt der Digerir-Röhre wurde verdünnt, und die entstandene Säure abdestillirt. Sie wurde zu Barytsalz umgewandelt und in diesem der Baryumgehalt bestimmt:

*) Daselbst.

Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
0,5072	0,4166	48,29	48,41	Propionsäure
0,3238	0,2656	48,23	„	„

15) *Amylamin.* — Die Oxydation dieser Substanz beansprucht Sorgfalt; sie ist nicht sehr leicht oder vielmehr nicht sehr rasch zu bewirken. Wir fanden, dafs die Oxydation am Raschesten bewirkt wird durch Anwendung von concentrirter Chromsäurelösung, aber bei einer 70 bis 80° nicht übersteigenden Temperatur. Nach halbstündiger Behandlung in dieser Weise wurde die Flüssigkeit verdünnt und noch länger in Wasserbade digerirt. Die erste Behandlung mit concentrirter Säure scheint die Einwirkung einzuleiten, welche dann von der verdünnten Säure leicht zu Ende geführt wird. Man spart auf solche Weise, in diesem und in dem folgenden Falle, viel Zeit. Die gebildete Säure wurde abdestillirt und zu einem Barytsalz umgewandelt, dessen Baryumgehalt der Valeriansäure entsprach:

Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
0,4056	0,2784	40,35	40,41	Valeriansäure
0,2662	0,1824	40,29	„	„

16) *Aethylamylamin.* — Diese Verbindung wird leichter angegriffen, wenn auch die Vollendung der Reaction erst nach längerer Zeit erfolgt. Das Einwirkungsproduct wurde verdünnt, destillirt und fractionirt, und die erste (a) und die letzte (b) Fraction wurden in Barytsalze umgewandelt, in welchen der Baryumgehalt bestimmt wurde. Es ergab sich, dafs Valeriansäure und Essigsäure gebildet worden waren.

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
a :	0,3824	0,2619	40,29	40,41	Valeriansäure
	0,3266	0,2240	40,32	„	„
b :	0,4338	0,3945	53,47	53,73	Essigsäure

Bemerkungen. — Alle vorhergehenden Oxydationen wurden in zugeschmolzenen Digerir-Röhren ausgeführt, und niemals wurde eine höhere Temperatur als die des siedenden Wassers, im Allgemeinen eine um 10 bis 20° niedrigere angewendet. Mit Ausnahme der beiden letzten Oxydationen war die angewendete Chromsäure in keinem Falle stärker als 8procentig, und im Allgemeinen schwächer als 5procentig. Fast alle diese Versuche sind zweimal und einige dreimal wiederholt worden. Möglichst grofse Sorgfalt wurde angewendet, um reine Substanzen zu erhalten. Die vier zusammengesetzten Aether — essigsaures Aethyl, essigsaures Methyl, essigsaures Amyl und valeriansaures Amyl — waren alle titrirt, d. h. auf den Procentgehalt an Säure untersucht, welche sie an Aetzkali abgeben können, was offenbar eine vollständige Garantie für die Reinheit dieser Verbindungen abgiebt. Das essigsaure Amyl und das valeriansaure Amyl waren durch Behandlung von essigsaurem und valeriansaurem Kali mit Amyljodür erhalten; diese Darstellungsweise wurde defshalb gewählt, um eine mögliche Einwirkung der Schwefelsäure auf die Molecularanordnung des fraglichen Alkohols zu vermeiden.

Die Fractionirungen wurden in folgender Weise ausgeführt: der Inhalt der Digerir-Röhre wurde verdünnt und dann der Destillation unterworfen; das Destillat wurde auf Schwefelsäure geprüft, welche immer abwesend war, wenn die Destillation sorgfältig geleitet worden war. Das Destillat wurde dann mit einer titrirten Lösung von Aetzkali neutralisirt, und so viel titrirte Schwefelsäure zugesetzt, als zur Neutra-

lisation des dritten Theiles des angewendeten Kali's nöthig war, so dafs also der dritte Theil der vorhandenen Säuren frei gemacht wurde. Die frei gemachte Säure wurde dann abdestillirt, ein Theil von ihr zu Barytsalz umgewandelt und in diesem der Baryumgehalt bestimmt. Wenn derselbe einer der Säuren aus der Essigsäure-Reihe entsprach, so unterwarfen wir diese Fraction keiner weiteren Bearbeitung; anderenfalls, und namentlich wenn der Baryumgehalt keinem der bekannten Glieder dieser Reihe auch nur annähernd entsprach, wurde die Operation wiederholt. Diefs war jedoch kaum jemals nöthig, da wir, nach der Natur der von uns zu den Versuchen angewendeten Substanzen, immer nur Essigsäure und Valeriansäure zu scheiden hatten, und in diesem Falle im Allgemeinen die Valeriansäure in der ersten Fraction ganz rein überdestillirt. Ein zweites Dritttheil Schwefelsäure wurde dann dem ursprünglichen Destillate zugesetzt, und die hierdurch freigemachte Säure abdestillirt. Unter Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure wurde die Säure aus der dritten Fraction abgeschieden, und diese Portion Säure genau so wie die aus der ersten Fraction erhaltene behandelt. Wenn die Baryumgehalte der Salze aus der ersten und aus der dritten Fraction untereinander übereinstimmten, so war es klar, dafs wir es nur mit einer einzigen Säure zu thun hatten, und es war dann auch nicht nöthig, die zweite Fraction zu untersuchen; wenn sie jedoch nicht untereinander übereinstimmten, so wurde die zweite Fraction jedesmal untersucht, wenn wir es auch nicht für nöthig hielten, die Einzelnheiten dieser Untersuchungen hier zu geben. — Der Baryumgehalt wurde, wenn Nichts Anderes angegeben ist, in der Form von schwefelsaurem Baryt, durch Erhitzen des trockenen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt. Dieses Verfahren giebt die Resultate sehr rasch, und vielleicht am Genauesten unter den bekannten.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate unserer Versuche über die Oxydation organischer Verbindungen zusammengestellt:

Alkohole:

Aethylalkohol	C_2H_6O	$+ 2O =$	$C_2H_4O_2 + H_2O$
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	$+ 2O =$	$C_5H_{10}O_2 + H_2O$

Zusammengesetzte Aether:

Essigs. Aethyl	$C_2H_3(C_2H_5)O_2$	$+ 2O =$	$2C_2H_4O_2$
Essigs. Methyl	$C_2H_3(CH_3)O_2$	$+ 3O =$	$C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O$
Essigs. Amyl	$C_2H_3(C_5H_{11})O_2$	$+ 2O =$	$C_5H_{10}O_2 + C_2H_4O_2$
Valerians. Amyl	$C_5H_9(C_5H_{11})O_2$	$+ 2O =$	$2C_5H_{10}O_2$
Salpetrigs. Amyl	$C_5H_{11}NO_2$	$+ 3O =$	$C_5H_{10}O_2 + HNO_3$
Salpeters. Aethyl	$C_2H_5NO_3$	$+ 2O =$	$C_2H_4O_2 + HNO_3$
Salpeters. Methyl	CH_3NO_3	$+ 3O =$	$CO_2 + HNO_3 + H_2O$

Jodüre von Alkoholradicalen:

Aethyljodür	$2C_2H_5J$	$+ 5O =$	$2C_2H_4O_2 + H_2O + 2J$
Amyljodür	$2C_5H_{11}J$	$+ 5O =$	$2C_5H_{10}O_2 + H_2O + 2J$
Isopropyljodür	$2CH_2(C_2H_5)J$	$+ 11O =$	$2C_3H_4O_2 + 2CO_2 + 3H_2O + 2J$

Substituirte Ammoniake:

Aethylamin	$C_2H_5.H_2N$	$+ 2O =$	$C_2H_4O_2 + NH_3$
Propylamin	$C_3H_7.H_2N$	$+ 2O =$	$C_3H_6O_2 + NH_3$
Amylamin	$C_5H_{11}.H_2N$	$+ 2O =$	$C_5H_{10}O_2 + NH_3$
Aethylamylamin	$(C_5H_{11})(C_2H_5)HN$	$+ 4O =$	$C_5H_{10}O_2 + C_2H_4O_2 + NH_3$.

Die erste Anwendung, welche wir von der durch die vorhergehenden Versuche erlangten Kenntnifs gemacht haben, betraf die Oxydation einiger Olefine; Mittheilung hierüber haben wir bereits der zu Nottingham versammelten British Association gemacht.

Aethylen. — Diese Substanz ist nicht leicht durch die Einwirkung verdünnter Chromsäure zu oxydiren, aber sie unterliegt ohne Schwierigkeit der Einwirkung heifser concentrirter Lösungen. Es entstehen Kohlensäure und Wasser; Ameisensäure konnten wir nicht auffinden.

Amylen. — Diese Substanz wurde einige Stunden lang mit einer mäfsig concentrirten Chromsäurelösung digerirt.

Nach dem Verschwinden des Amylens wurde der Inhalt der Röhre verdünnt, der Destillation und Fractionirung unterworfen, die erste (a) und die letzte (b) Fraction zu Barytsalz umgewandelt und in diesem der Baryumgehalt bestimmt:

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret.	Entspr. Säure
a :	0,4826	0,4318	52,61	53,73	Essigsäure
	0,3014	0,2720	52,67	„	„
b :	0,6089	0,5566	53,75	„	„

Diese Zahlen zeigen, dafs die Säure Essigsäure war. Die Baryumbestimmungen für die erste Fraction sind etwas zu niedrig; diefs beruht ohne Zweifel auf einer Spur von Verunreinigung in der angewandten Substanz. Kohlensäure wurde während der Oxydation in Menge entwickelt. Bei einem Versuche, welcher zur quantitativen Ermittelung der aus Amylen durch Oxydation entstehenden Säure angestellt wurde, gaben 4 Grm. Amylen 6,12 Grm. Essigsäure oder 153 pC. Wenn 1 Aeq. Amylen 2 Aeq. Essigsäure giebt, hätten 171,4 pC. erhalten werden sollen; die gefundene Menge Essigsäure war also 89,3 pC. von der theoretisch zu erwartenden. Da nun die Röhre geöffnet worden war, um die Kohlensäure austreten zu lassen, und also unzweifelhaft etwas Amylen verloren gegangen war, ist das hier angegebene Resultat ein hinreichend annäherndes, zu beweisen, dafs 2 Aeq. Essigsäure gebildet werden.

Die eben besprochene Operation wurde unter den mannigfachst abgeänderten Umständen, was die Concentration der Chromsäure u. a. betrifft, ausgeführt, aber immer mit demselben Resultat. Eine saure Lösung von übermangansaurem Kali ergab, in der Kälte sowohl als in der Hitze, dasselbe Resultat. Die Zersetzung des Amylens durch Sauerstoff im Entstehungszustand ist somit die folgende:

$$C_5H_{10} + 7O = H_2O + CO_2 + 2C_2H_4O_2.$$

β Hexylen. — 4 Grm. von dieser Substanz wurden mit mäfsig verdünnter Chromsäurelösung im Wasserbade digerirt. Die Röhre wurde zweimal erkalten gelassen und, um das Gas (Kohlensäure) entweichen zu lassen, geöffnet. Nach vollendeter Einwirkung wurde der Inhalt der Röhre verdünnt und der Destillation unterworfen. Das (von Schwefelsäure freie) Destillat wurde mit titrirter Kalilösung neutralisirt, von welcher es eine 3,16 Grm. Kalium entsprechende Menge erforderte; hätten sich 2 Aeq. Säure gebildet, so wären 3,815 nöthig gewesen. Es wurden also 82 pC. von der theoretisch zu erwartenden Menge Säure erhalten, was eine hinlängliche Annäherung ist, wenn man bedenkt, dafs bei dem Oeffnen der Röhre ein Verlust eintreten mufste. — Die mit dem Kali verbundenen Säuren wurden nun in drei Portionen a, b und c fractionirt, diese Portionen in Barytsalze umgewandelt und der Baryumgehalt bestimmt :

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Gef. Ba-Procente	Theoret.	Entspr. Säure
a :	0,3140	0,2577	48,26	48,41	Propionsäure
	0,3386	0,2734	48,19	„	„
b :	0,3745	0,3144	49,36	intermediär	
c :	0,4555	0,4159	53,68	53,73	Essigsäure
	0,4998	0,4569	53,75	„	„

Die Fraction a zeigt uns, dafs Propionsäure anwesend war; die Fraction c beweist die Anwesenheit von Essigsäure; und die Fraction b zeigt, dafs keine andere Säure zugegen war.

β Hexylen wurde, wie Amylen, auf sehr verschiedene Arten, und immer mit demselben Resultate oxydirt; wir schliefsen somit, dafs es durch Sauerstoff im Entstehungszustande gemäfs der folgenden Gleichung zersetzt wird :

$$C_6H_{12} + 7O = H_2O + CO_2 + C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2.$$

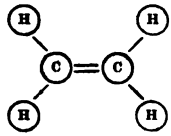
Einige Wochen vor dem Bekanntwerden der hier besprochenen Resultate, aber ohne dafs wir davon Kenntnifs hatten, veröffentlichte Truchot einen Aufsatz über die Oxydation der Olefine. Seine Resultate weichen in bemerkenswerther Weise von den unserigen ab; doch glauben wir die Ursache dieser Abweichung angeben zu können. Truchot giebt an, dafs das Amylen bei der Oxydation durch übermangansaures Kali Säuren aus der Essigsäure-Reihe liefert, dafs aber Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, alle zusammen, hierbei gebildet werden. Nun würde offenbar, wäre diefs wirklich der Fall, die stufenweise Oxydation keinen Werth als Untersuchungsverfahren haben, denn bezüglich der Molecularconstitution einer Verbindung wäre keine Schlufsfolgerung zu ziehen, wenn durch solche Oxydation Molecüle von jedem Grade der Complicirtheit gebildet würden. Wir haben Truchot's Versuche wiederholt, und können bis zu einem gewissen Grade seine Resultate bestätigen; d. h., wenn wir Amylen *mittelst übermangansauren Kali's* oxydiren, so finden wir, dafs sich Säuren isoliren lassen, deren Salze einen kleineren Gehalt an Basis enthalten, als den essigsauren Salzen entspricht. Allein diefs kommt nur vor, wenn das Oxydationsmittel alkalisch ist; und wir finden, dafs selbst dann diese höheren Säuren durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln zu Essigsäure und Kohlensäure zersetzt werden können. Wir schliefsen hieraus, dafs Truchot dieses Olefine unzureichend oxydirt hat. Es ist jedoch möglich und in der That wahrscheinlich, dafs er zu seinen Versuchen ein Gemische isomerer Olefine angewendet hat, in welchem Falle die von ihm erhaltenen complicirteren Resultate sich vollständig erklären würden.

Folgende Tabelle zeigt die von uns bei der Oxydation der Olefine erhaltenen Resultate :

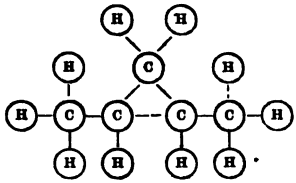
Aethylen	$C_2H_4 + 6O = 2CO_2 + 2H_2O$
Amylen	$C_5H_{10} + 7O = 2C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O$
β Hexylen	$C_6H_{12} + 7O = C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O.$

Diese Resultate veranlassen uns, die folgenden graphischen Formeln vorzuschlagen :

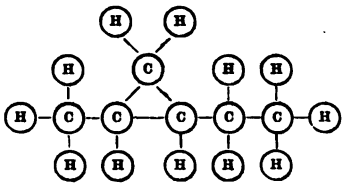
Aethylen C_2H_4 :



Amylen C_5H_{10} :



β Hexylen C_6H_{12} :



Ob diese Formeln die richtigen sind oder nicht, ist eine Frage, für deren Beantwortung genügende Data nicht vorliegen. Doch ist in ihnen Nichts wesentlich Unwahrscheinliches; sie repräsentiren die durch die Oxydationsproducte angedeutete Gruppirung, und dieser Betrachtung wird, wie wir vertrauen, die vorhergehende Arbeit gröfseres Gewicht verleihen.

Wir wollen noch die Aufmerksamkeit lenken auf die Beziehung, welche zwischen den Oxydationsproducten dieser zwei Olefine und denen der aus ihnen zu erhaltenden secundären Alkohole bestehen. Das eine, das Amylen, giebt einen

secundären Alkohol, dessen Oxydationsproducte nach Wurtz *) mit denen des Olefine selbst identisch sind. Er erhielt als Oxydationsproducte des Amylens Aceton und Essigsäure, d. h. Essigsäure und eine Substanz, welche bei weiterer Oxydation Essigsäure und Kohlensäure liefert; und überdiefs bemerkt er, unsere Angabe bestätigend, dafs es einige Schwierigkeiten biete das Aceton zu erhalten. Durch die Oxydation des entsprechenden Alkohols erhielt er dieselben Producte, und aufserdem noch eine kleine Menge einer Substanz von der Zusammensetzung des Butylalkohols. Wie sich diese gebildet habe, ist nicht ganz klar; die Annahme, dafs bei der Oxydation einfach CH_2 austrete und das Uebrige doch noch als ein Alkohol zurückbleibe, können wir nicht als eine haltbare betrachten. Es scheint uns möglich zu sein, dafs die fragliche Substanz ein Gemische, vielleicht von unverändert gebliebenem secundärem Amylalkohol und Aceton war. Diese Ansicht gewinnt dadurch einige Wahrscheinlichkeit, dafs es ziemlich schwierig ist, Aceton von Amylalkohol durch Behandlung mit zweifach-schwefligsauren Alkalien vollständig zu scheiden; wir haben eine solche Mischung dargestellt und gefunden, dafs selbst nach 24stündigem Stehen die Scheidung nicht vollständig war. Und dann möchten wir noch darauf hinweisen, dafs dieser Butylalkohol, wenn er nach Debus' Annahme ein secundärer Alkohol ist, Säuren von einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln geben würde.

Der aus β Hexylen erhaltene Alkohol liefert nicht dieselben Oxydationsproducte wie das β Hexylen selbst. Diefs kann möglicherweise darauf beruhen, dafs dieser Alkohol aus dem Olefine nicht in derselben Weise, wie der andere Alkohol aus dem Amylen dargestellt ist. Wäre diefs der

*) Diese Annalen CXXXII, 182.

wahre Grund, so würde ein anderer Alkohol erhalten werden, wenn man zur Umwandlung des β Hexyljodürs in den Alkohol Silberoxyd anwendet.

Wir haben weiter oben in dieser Abhandlung mitgetheilt, dafs ein Präparat von Valeriansäure, mit welchem wir Versuche anstellten, der Einwirkung oxydirender Agentien nicht widerstand, sondern zu Kohlensäure und Buttersäure zersetzt wurde. Entsprechend existirt auch ein Amylalkohol, welcher bei der Oxydation nicht Valeriansäure giebt; wenigstens schliefsen wir so aus den folgenden Beobachtungen.

Es ist schon länger bekannt, dafs der Siedepunkt des Amylalkohols nicht immer bei 132° liegt. Eine Varietät dieses Alkohols siedet bei 128°. Als wir nach einem reinen Präparate von Amylalkohol, zur Anwendung bei den oben beschriebenen Versuchen, suchten, erhielten wir ein Präparat aus einer Brennerei, in welcher Reis angewendet wurde, aber gemischt mit anderem Getreide, oder wo doch jedenfalls Spiritus aus anderem Getreide mit Reis-Spiritus vor der Rectification gemischt wurde *). Nachdem das Fuselöl allen den gewöhnlichen Reinigungsverfahren: Waschen, Trocknen, Digeriren mit Kali und wiederholter fractionirter Destillation unterworfen worden war, ergab es sich als eine Unmöglichkeit, es auf einen constanten Siedepunkt zu bringen. Es begann zwischen 127 und 128° zu sieden, und dann stieg das Thermometer allmälig bis zu etwa 131°. Bei einer so kleinen Differenz der Siedepunkte mufste jeder Versuch nutzlos sein, die zwei, dieses Gemische zusammensetzenden Flüssigkeiten vollständig trennen zu wollen. Doch liefs sich, namentlich da uns grofse Mengen der Substanz zur Verfügung standen, hoffen, dafs in einer Fraction der niedriger siedende

*) Nach der Angabe des Destillateurs, von welchem wir das fragliche Präparat erhielten.

Bestandtheil in gröfserer Menge angesammelt werden könne, als in welcher er in dem ursprünglichen Gemische enthalten war. Nach vielen Destillationen wurde eine Fraction A erhalten, die, wenn auch ihr Siedepunkt gegen das Ende der Destillation bis gegen 131° stieg, doch gröfstentheils bei niedrigerer Temperatur überging. Andererseits wurde eine Fraction B erhalten, welche zwischen 128 und 132° siedete und zum gröfseren Theile näher nach der letzteren Temperatur hin überging. Zwei Analysen (Verbrennungen mit Kupferoxyd, unter Anwendung von chlorsaurem Kali gegen das Ende der Operation) wurden mit der Fraction A ausgeführt :

I. 0,2248 Grm. gaben 0,5604 CO_2 und 0,2742 H_2O;
II. 0,2646 „ „ 0,6589 „ „ 0,3176 „ .

Diese Resultate entsprechen der Zusammensetzung des Amylalkohols :

	I.	II.	berechnet
Kohlenstoff	67,97	67,91	68,18
Wasserstoff	13,55	13,38	13,63.

Die Fraction A wurde dann, in der im Vorhergehenden so oft beschriebenen Weise, mit Chromsäure oxydirt; Kohlensäure wurde hierbei entwickelt. Die Oxydationsproducte wurden fractionirt, und die erste Fraction a und die letzte b untersucht :

	Angewandte Substanz	Gef. $BaSO_4$	Gef. Ba-Procente	Theoret. Ba-Procente	Entspr. Säure
a :	0,3748	0,2800	43,92	44,05	Buttersäure
	0,4164	0,3107	43,87	„	„
b :	0,3768	0,2583	40,34	40,41	Valeriansäure
	0,4002	0,2757	40,51	„	„

Diese Säuren sind etwas schwierig von einander zu scheiden, und mehrmalige Wiederholung des Fractionirungsprocesses war nöthig, bevor die Scheidung als eine vollstän-

dige betrachtet werden konnte. Kohlensäure, Buttersäure und Valeriansäure treten somit als die Producte der Oxydation dieses Gemisches auf. Ist die Substanz mit dem niedrigeren Siedepunkt wirklich ein secundärer Alkohol, welcher Kohlensäure und Buttersäure als Oxydationsproducte liefert, so müfsten äquivalente Mengen dieser beiden Säuren gebildet werden. Um hierüber zu entscheiden, wurden 1,2128 Grm. von der Fraction A, in ein Glaskügelchen eingeschlossen, in die Digerir-Röhre gebracht, welche bereits mit zweifachchromsaurem Kali und Schwefelsäure beschickt war; der Hals der Röhre wurde zu einer langen feinen Spitze ausgezogen und nun das Digeriren begonnen. Wenn zu erwarten stand, dafs die Einwirkung beendigt sein möge, wurde eine Caoutchouc-Röhre über die Spitze gezogen und mit einem Liebig'schen Kugelapparat verbunden, der mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt war; derselbe stand in Verbindung mit einem zweiten, vorher gewogenen, mit Kalilauge gefüllten Kugelapparat. Die Spitze der Digerir-Röhre wurde dann abgebrochen, und die durch die äufserst enge Oeffnung ausströmende Kohlensäure wurde bei ihrem Durchgang durch die Schwefelsäure getrocknet und dann von der Kalilauge absorbirt. Sobald das Entweichen von Gas vollständig aufgehört hatte, wurde die Spitze der Digerir-Röhre etwas tiefer, aber immerhin noch innerhalb der Caoutchouc-Röhre abgebrochen und der Inhalt der Röhre bis zum Kochen erhitzt. Der Dampf trieb natürlich die ganze Menge der Kohlensäure aus, und durch vorsichtiges Abkühlen der Caoutchouc-Röhre und wenn nöthig des oberen Theiles der Digerir-Röhre, liefs sich jede gefährlich rasche Absorption durch die Schwefelsäure vermeiden. Der mit Kalilauge gefüllte Kugelapparat wurde dann abgenommen und wieder gewogen; seine Gewichtszunahme gab die Menge der entwickelten Kohlensäure genau an.

Ein ganz ähnlicher Versuch wurde mit der Fraction B ausgeführt. Wie die folgenden Zahlen ersehen lassen, war die Menge der Kohlensäure in beiden Fällen eine beträchtlich verschiedene :

	Angewandte Substanz	Gef. CO_2	CO_2 in pC.
Fraction A :	1,2128	0,4096	33,77
Fraction B :	1,5728	0,3636	23,09

Proben von jeder der beiden Fractionen wurden, wie früher, oxydirt, der Inhalt der Digerir-Röhren verdünnt und fast bis zur Trockne abdestillirt, und eine Probe von jedem sauren Destillat in Barytsalz umgewandelt. Folgende Tabelle giebt die in diesen Salzen enthaltenen Baryum-Procente an, und auch die auf die Annahme hin sich berechnenden, dafs eine der Menge der Kohlensäure äquivalente Menge Buttersäure entstanden sei und diese Buttersäure den Mafsstab für den Gehalt an secundärem Alkohol in den beiden Fractionen abgebe; wobei ferner angenommen ist, dafs der primäre Alkohol nur Valeriansäure bildete.

	Angewandte Substanz	Gef. Ba_2SO_4	Ba-Procente gefunden	Ba-Procente berechnet
Fraction A :				
	0,4092	0,2975	42,75	42,80
	0,3834	0,2784	42,69	"
Fraction B :				
	0,3192	0,2286	42,11	42,02
	0,4206	0,3002	41,97	"

Endlich wurde auch noch ein Theil von der Valeriansäure, welche durch die Oxydation einer dieser Proben von Amylalkohol erhalten war, mit verdünnter (5procentiger) Chromsäure digerirt. Es wurde keine Kohlensäure entwickelt, was beweist, dafs die Buttersäure und die Kohlensäure nicht in Folge von Zersetzung der Valeriansäure entstanden waren.

Wir glauben, auf diese Art genügend die Existenz eines zweiten, mit dem Amylalkohol isomeren Alkohols in dem Präparate, mit welchem wir operirten, bewiesen zu haben, wenn wir denselben auch nicht zu isoliren vermochten.

Wir wollen noch betrachten, welche Einsicht das hier besprochene Untersuchungsverfahren, die stufenweise Oxydation, bezüglich der Molecularconstitution von Verbindungen zu gewähren vermag. Diese Frage wird am Besten durch die Betrachtung beantwortet, wie viele Isomere sie uns in jedem Falle erkennen zu lassen vermag. Nehmen wir als Beispiel Amylalkohol. Wir wissen, dafs es mehrere isomere Varietäten dieses Körpers giebt, aber die stufenweise Oxydation, oder mindestens die bis zur Bildung der von uns als nähere bezeichneten Oxydationsproducte zur Wirkung gebrachte Oxydation kann uns nur die Existenz eines Theiles derselben enthüllen; denn es ist klar, dafs wir einen pseudoprimären Amylalkohol haben können, nämlich einen Alkohol, welcher ein Pseudo-Amyl, z. B. Propyl-Aethyl enthält, und dafs wir einen secundären Amylalkohol haben können, welcher Propyl und Aethyl enthält. Diese beiden Verbindungen würden, wie wir glauben, dieselben näheren Oxydationsproducte liefern, obgleich ohne Zweifel die erstere, in erster Phase, Pseudo-Valeriansäure liefern würde. Diefs würde sie sofort von dem wirklichen primären Alkohol unterscheiden, welcher dieselben Oxydationsproducte liefern würde. Aber wenn uns auch die s. g. näheren Oxydationsproducte nicht hierüber unterrichten würden, so würden, zusammen mit ihnen, es die s. g. intermediären Oxydationsproducte thun.

Wir haben in der vorstehenden Abhandlung solche Verbindungen nicht betrachtet, für welche das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff so ist, dafs unmöglich der ganze Gehalt an Kohlenstoff in der Form von Säuren aus der Essigsäure-Reihe zum Vorschein kommen kann. Es ist klar,

dafs solche Körper entweder Substanzen aus einer ganz verschiedenen Klasse liefern müssen, oder dafs Kohlenstoff zu Kohlensäure umgewandelt werden mufs.

Laboratorium der *London Institution*, 1. November 1866.

Ueber die Elementarzusammensetzung der thierischen Fette, insbesondere der Fette vom Schaf, Rind und Schwein;

von *E. Schulze* und *A. Reinecke* *).

(Aus dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation Weende-Göttingen.)

Die Kenntnifs der Elementarzusammensetzung der thierischen Fette ist für die Untersuchungen über die Ernährung der Thiere und über den thierischen Haushalt unentbehrlich. Man hat bisher bei solchen Untersuchungen gewöhnlich die von Chevreul **) für die Zusammensetzung der Fette erhaltenen Zahlen zu Grunde gelegt; z. B. ist diefs von Bischof und Voit in ihren Untersuchungen über die Ernährung des Fleischfressers geschehen. Diese Zahlen verdienen schon deshalb kein unbedingtes Zutrauen, weil sie nach den früheren

*) Die hier mitgetheilte Untersuchung wurde von Dr. A. Reinecke begonnen und nach dessen Abgange nach Utrecht (als Assistent am dortigen Universitätslaboratorium) von dem Referenten, Dr. Ernst Schulze, fortgesetzt. Von Ersterem sind die Analysen der Hammelfette 1 bis 7 und der Ochsenfette 1 bis 4, von Letzterem die Analysen der übrigen Fette und die Schmelzpunktsbestimmungen u. s. w. ausgeführt worden.

**) Recherches sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823.

unvollkommeneren Methoden erhalten wurden; sie sind aber auch mit den Kenntnissen, welche wir jetzt durch die Arbeiten von Heintz und Anderen über die thierischen Fette besitzen, *unvereinbar*.

Nach Chevreul*) enthält nämlich:

das Hammelfett: 77,85 pC. C, 11,70 pC. H, 10,45 pC. O.
„ Schweinefett: 77,95 „ „, 11,15 „ „, 10,90 „ „
„ Menschenfett: 77,85 „ „, 11,42 „ „, 10,73 „ „

Nun bestehen aber die thierischen Fette nach den Untersuchungen von Heintz**) aus:

Triolein	77,38 pC. C;	11,76 pC. H;	10,86 pC. O
Tristearin	76,85 „ „;	12,36 „ „;	10,79 „ „
Tripalmitin	75,93 „ „;	12,16 „ „;	11,91 „ „,

gemengt mit geringen Quantitäten des Glycerids einer nicht näher gekannten, kohlenstoffärmeren Säure.

Es läfst sich also, da eine kohlenstoffreichere Substanz als das *Triolein* in den Fetten nicht vorkommt, mit Bestimmtheit behaupten, dafs der von Chevreul für die Fette gefundene Kohlenstoffgehalt *zu hoch* ist. Vermuthen kann man, dafs die richtige Kohlenstoffzahl zwischen der des *Tripalmitins* und des *Trioleïns* liegen wird.

---

*) Die in der Originalabhandlung Chevreul's angegebenen Zahlen, welche man gewöhnlich unverändert citirt findet, sind:

für Hammelfett: 78,996 pC. C, 11,700 pC. H, 9,304 pC. O
„ Schweinefett: 79,098 „ „, 11,146 „ „, 9,756 „ „
„ Menschenfett: 79,000 „ „, 11,416 „ „, 9,584 „ „

Die Zahlen für den Kohlenstoff bedürfen jedoch einer Reduction; denn Chevreul hat bei ihrer Berechnung das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 76,53 angenommen. Wenn man sie unter Zugrundelegung des richtigen Atomgewichts desselben = 75 umrechnet, so resultiren die obigen Zahlen.

**) Pogg. Ann. LXXXIV, 221 u. 238; LXXXVII, 553; LXXXIX, 579.

Aus neuerer Zeit sind nur wenige Analysen von Fetten bekannt geworden. Nach Bidder und Schmidt **) enthält das Rindstalg 78,13 pC. C; 11,74 pC. H und 10,13 pC. O. Grouven ***) hat vier Sorten von Rindstalg analysirt und für dasselbe eine mittlere Zusammensetzung von 74,80 pC. C, 11,21 pC. H und 13,99 pC. O gefunden — Zahlen, welche von denen Chevreul's bedeutend abweichen.

Eine Wiederholung und Vervollständigung der Bauschanalysen der thierischen Fette erscheint daher dringendes Bedürfnifs. Einen Beitrag zur Abhülfe desselben soll die nachfolgende Untersuchung liefern, welche auf Veranlassung des Herrn Professor Henneberg unternommen wurde. Dieselbe sollte sich ursprünglich auf die im Körper des Schafs, Rinds und Schweins abgelagerten Fette beschränken; anhangsweise sind jedoch auch die Fette einiger anderer Hausthiere, das Menschenfett und das in der Kuhmilch enthaltene Fett (Butterfett) in Untersuchung gezogen worden, da es wünschenswerth erschien, die Zusammensetzung derselben mit derjenigen der Fette von den genannten Hausthieren vergleichen zu können.

I. *Fette vom Schaf, Rind und Schwein.*

Bei der Untersuchung derselben suchten wir folgende Fragen zu beantworten:

1) Welche Zusammensetzung und welchen Schmelzpunkt hat das Fett der genannten Hausthiere?

2) Kommen Unterschiede in der Zusammensetzung vor
   a. je nach der Körperstelle, von welcher das Fett stammt?

*) Bidder und Schmidt, die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel, S. 303.

**) Zweiter Bericht der Versuchsstation Salzmünde, S. 85.

b. je nach der Individualität und dem Mastungszustand der Thiere?

3) In welchem Verhältnifs ist das *Fettgewebe* zusammengesetzt aus *Fett*, *Membran* und *Wasser*? Finden sich bestimmte Beziehungen zwischen den beiden letzteren Bestandtheilen?

Die Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt:

Die zu analysirenden Proben des Fettgewebes *) wurden sofort nach der Tödtung des betreffenden Thiers ausgeschnitten, in gut verschlossene Gläser gefüllt und in denselben gewogen. Sie wurden dann in gewogene Porcellanschalen gebracht und 2–3 Tage im Dampftrockenschrank, darauf noch etwa 24 Stunden lang (bis das Gewicht constant wurde) im Luftbade bei einer Temperatur von 110–115° getrocknet. Der Gewichtsverlust ergab den *Wassergehalt* des Fettgewebes.

Nachdem dasselbe nun gröblich zerschnitten war, wurde das Fett ausgeschmolzen und durch Filtration von der Membran getrennt. Letztere, welche noch einen bedeutenden Theil des Fetts aufgesogen enthielt, wurde in einer, mit aufwärts gerichtetem Liebig'schen Kühler verbundenen Kochflasche mit siedendem Aether so oft extrahirt, bis sie an denselben kein Fett mehr abgab.

Um die ätherischen Fettlösungen von der Membran zu trennen, setzten wir auf die Kochflasche, in welcher die Extraction ausgeführt wurde, einen doppelt durchbohrten Kork auf, versehen mit zwei Glasröhren, welche ganz den in einer gewöhnlichen Spritzflasche befindlichen glichen, nur dafs das bis auf den Boden der Flasche reichende, s. g.

*) Dieselben waren, wo nicht das Gegentheil besonders bemerkt ist, stets frei von Blut- und Fleischtheilen, sowie von den das Fettgewebe einschliefsenden stärkeren Häuten.

Steigrohr unten etwas ausgeweitet und mit einer doppelten Lage von Linon überbunden war. Durch Einblasen von Luft in das kürzere, dem *Blasrohr* der Spritzflasche entsprechende Glasrohr gelingt es leicht, die Flüssigkeit in ein neben stehendes Gefäfs hinüberzuspritzen, während die Membran durch das Linon vollständig zurückgehalten wird. Bequemer noch ist es, das kürzere Glasrohr durch ein mit Quetschhahn versehenes Caoutchoucrohr zu verschliefsen und die Flasche auf ein Wasserbad zu setzen. Die in derselben sich entwickelnden Aetherdämpfe pressen in kurzer Zeit die Flüssigkeit durch das Steigrohr in ein nebenstehendes Gefäfs hinüber.

Nach sieben- bis achtmaliger Extraction ist die Membran frei von Fett. Sie wurde dann bei 110° getrocknet und gewogen.

Die von einer jeden Fettprobe erhaltenen ätherischen Lösungen wurden vereinigt, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Fett, unter Vermeidung jeglichen Verlustes, zu der von demselben Fettgewebe durch Ausschmelzen erhaltenen Fettportion hinzugefügt. Die vereinigte Fettmenge wurde dann noch einmal geschmolzen und durch Papier filtrirt.

Die so gewonnenen Fette waren von weifser, bei einigen Sorten ins Gelbliche spielender Farbe. Geschmolzen bildeten sie eine vollkommen klare, mehr oder weniger gelbliche Flüssigkeit. Sie waren vollkommen frei von Aschenbestandtheilen.

Um zu prüfen, ob das zwischen das Muskelfleisch eingelagerte Fett dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das im Fettgewebe zu gröfseren Massen vereinigte, stellten wir solches durch Extraction von magerem Ochsen- und Hammelfleisch mit Aether dar. Das Fleisch wurde zunächst fein gehackt und etwa eine Stunde lang mit Wasser gekocht. Nach dem völligen Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Linon filtrirt. Das Fleisch und das auf der Flüssigkeit schwim-

mende Fett blieben auf dem Filter zurück. Der Filterrückstand wurde getrocknet und mit siedendem Aether extrahirt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Fett wurde zur Reinigung mit heifsem Wasser durchgerührt, dann abgehoben und getrocknet.

Die so erhaltenen Fette (Hammelfett Nr. 14 und Ochsenfett Nr. 10) waren bräunlich gefärbt und nicht völlig rein; sie hinterliefsen beim Verbrennen Spuren von Asche.

Die Elementaranalyse der Fette führten wir in folgender Weise aus:

Das zu analysirende Fett wurde geschmolzen und, um eine möglichst homogene Masse zu erhalten, mit einem Platinspatel tüchtig durchgerührt. Es wurde dann die zur Analyse nöthige Menge mit einem Glasstab herausgenommen und auf ein 15–18 Centimeter langes, aus einer dünnwandigen Glasröhre verfertigtes Schiffchen gestrichen. Dieses brachten wir in eine vorgerichtete Verbrennungsröhre und füllten dieselbe mit mittelfeinem gekörntem Kupferoxyd bis oben an, so dafs das Schiffchen davon überdeckt war. Das gefüllte Rohr wurde etwa 10 Minuten lang auf einem Wasserbad gelinde erwärmt. Das Fett schmolz und wurde durch das Kupferoxyd aufgesogen. Es verbrannte dann bei Ausführung der Analyse leicht, regelmäfsig und ohne Kohleabscheidung. Alle Analysen wurden im Sauerstoffstrome vollendet.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte (in °C.) wurden die geschmolzenen Fette in feine, aus dünnwandigen Glasröhren verfertigte Capillarröhrchen gesogen, und diese, nachdem sie am unteren Ende zugeschmolzen und die Fette vollkommen erstarret waren, nebst einem Thermometer in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches durch eine Spirituslampe langsam erwärmt wurde, eingesenkt. Die Temperatur, bei welcher das Röhrchen vollkommen *durchsichtig* wurde, notirten wir als *Schmelzpunkt*. Läfst man, nachdem dieser Punkt er-

reicht ist, das Wasser langsam erkalten, so zeigt das *Undurchsichtigwerden* des Röhrchens den *Erstarrungspunkt* des Fettes an. Derselbe liegt 10–15° tiefer, als der Schmelzpunkt. Einige der leichtflüssigen Fettsorten erstarrten erst nach völligem Erkalten.

Wenn man nach Erreichung des Schmelzpunktes und Entfernung des Feuers das Röhrchen herausnimmt, das Fett erstarren läfst und es nun wieder in das langsam erkaltende Wasser eintaucht, so bemerkt man, dafs das Fett noch bei einer tief unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur wieder durchsichtig wird, also wieder vollkommen schmilzt. Die Temperatur, bei welcher das Schmelzen nicht wieder eintritt, das Fett also undurchsichtig bleibt, fällt ungefähr mit derjenigen zusammen, bei welcher das im Wasser erkaltende Fett erstarrt. Ist das Fett längere Zeit erstarrt gewesen, so zeigt es wieder den gewöhnlichen Schmelzpunkt.

Der nach der oben angegebenen Methode bestimmte Schmelzpunkt eines Fettes ist derjenige Punkt, bei welchem auch die schwer schmelzbarsten der in demselben enthaltenen Glyceride vollkommen flüssig geworden sind. Es liegt jedoch auf der Hand, dafs ein Gemenge von flüssigen und festen Glyceriden, wie die thierischen Fette es sind, nicht plötzlich, sondern allmälig aus dem starren in den flüssigen Zustand übergeht. Den Beginn des Flüssigwerdens kann man *ungefähr* bestimmen, indem man das untere Ende eines an beiden Enden offenen Capillarröhrchens durch eine, höchstens 5 Millimeter lange Schicht des Fettes verschliefst, dasselbe in Wasser eintaucht, welches durch eine Spirituslampe langsam erwärmt wird, und nun die Temperatur bestimmt, bei welcher das flüssig werdende, aber dann noch nicht *völlig klare* Fett unter dem Druck des Wassers in dem Röhrchen in die Höhe zu steigen beginnt. Dieselbe liegt bei den festeren Fetten 5 bis 6, bei den weicheren 8 bis 10°

unter dem nach der früheren Methode beobachteten Schmelzpunkt.

Im Folgenden sind die in der angegebenen Weise erhaltenen Resultate zusammengestellt worden. Die analytischen Belege lassen wir weiter unten folgen.

A. Hammelfette. — A. 1 bis 3, von einem mittelmäfsig gemästeten, zwei- bis dreijährigen Hammel der hiesigen Landraçe (s. g. rheinisches Schaf). B. 4 bis 7, von einem gut gemästeten desgl. C. 8 bis 11, von einem Southdown-Merino Halbblut. D. 12, von einem sehr mageren Southdown-Merino. E. 13, von einem reinen Southdown. F. 14, aus magerem Hammelfleisch mit Aether extrahirtes Fett.

Nr.		Körperstelle, von welcher das Fettgewebe entnommen wurde	Zusammensetzung des Fettgewebes			Mittlere Zusammensetzung des Fettes			Schmelzpunkt des Fettes	Erstarrungspunkt desselben
			Wasser pC.	Membran pC.	Fett pC.	C pC.	H pC.	O pC.		
A.	1	von den Nieren	6,35	0,84	92,81	76,62	12,16	11,22	50°	37°
	2	vom Netz	5,00	0,77	94,23	76,65	12,05	11,30	51°	39°
	3	v. Panniculus adiposus	12,54	3,18	84,28	76,52	11,93	11,55	44°	31°
B	4	von den Nieren	7,83	1,03	91,14	76,65	12,02	11,33	52°	40°
	5	vom Hodensack	11,24	1,40	87,36	76,69	11,91	11,40	49°	38°
	6	vom Netz	7,48	0,80	91,72	76,58	12,02	11,40	51,5°	39°
	7	v. Pannic. adiposus (Brust)	16,81	4,03	79,16	76,57	11,87	11,56	43,5°	27°
C.	8	von den Nieren	4,54	0,95	94,51	76,50	12,07	11,43	51,5°	39°
	9	vom Netz	4,91	0,92	94,17	76,85	12,15	11,00	49°	34°
	10	vom Gekröse	10,12	1,92	87,96	76,70	12,05	11,25	48,5°	37°
	11	v. Pannic. adipos.	20,84	—	—	76,80	12,03	11,17	44,5°	31°
D.	12	von den Nieren	18,20	2,24	79,56	76,56	12,10	11,34	52°	43°
E.	13	von den Nieren	—	—	—	76,62	12,16	11,22	52,5°	39°
F.	14	aus dem Fleisch	—	—	—	76,27	11,88	11,85	41°	24°

B. Ochsenfette. — A. 1 bis 4, von einem gut gemästeten Ochsen des Göttinger Landschlags. B. 5 bis 8, von einem mittelfetten, vier- bis fünfjärigen desgl. C. 9 und 10, aus dem Fleisch: 9, von einem zwischen das Muskelfleisch

eingelagerten Fettstreifen; 10, aus magerem Fleisch durch Aether extrahirtes Fett.

Nr.	Körperstelle, von welcher das Fettgewebe entnommen wurde	Zusammensetzung des Fettgewebes			Mittlere Zusammensetzung des Fettes			Schmelzpunkt des Fettes	Erstarrungspunkt desselben
		Wasser pC.	Membran pC.	Fett pC.	C pC.	H pC.	O pC.		
A. 1	von den Nieren	5,00	0,85	94,15	76,73	11,89	11,38	50°	36°
2	vom Netz	4,89	0,80	94,31	76,27	11,87	11,86	48°	34°
3	vom Hodensack	8,34	1,63	90,03	76,33	11,85	11,82	43,5°	29°
4	v. Pannic. adiposus (Brust)	30,85	4,88	64,27	76,50	11,76	11,74	41°	gew. Temp.
B. 5	von den Nieren	7,69	1,19	91,12	76,74	12,11	11,15	49,5°	36°
6	vom Netz	7,06	1,02	91,92	76,88	11,85	11,77	47,5°	34°
7	vom Herzbeutel	7,78	1,32	90,90	76,31	11,96	11,73	48,5°	34°
8	v. Pannic. adiposus (Bauch)	8,12	1,62	90,26	76,71	11,95	11,34	42,5°	26°
C. 9	aus Fleisch	—	—	—	76,65	11,99	11,36	42°	gew. Temp.
10	desgl.	—	—	—	76,84	11,91	11,75	41°	desgl.

C. Schweinefette. — A. 1 bis 3, von einem dreiviertel-jährigen halbenglischen Schweine; B. 4 bis 6, von einem desgleichen.

Nr.	Körperstelle, von welcher das Fettgewebe entnommen wurde	Zusammensetzung des Fettgewebes			Mittlere Zusammensetzung des Fettes			Schmelzpunkt des Fettes	Erstarrungspunkt desselben
		Wasser pC.	Membran pC.	Fett pC.	C pC.	H pC.	O pC.		
A. 1	von den Nieren	4,81	0,93	94,26	76,53	11,95	11,52	47°	26°
2	v. Pannic. adip. (am Becken)	5,19	1,05	93,76	76,50	11,94	11,56	46,5°	26°
3	vom Darme	9,33	2,08	88,59	76,78	12,07	11,15	48°	28°
B. 4	v. Pannic. adiposus (Brust)	9,89	2,12	87,99	76,29	11,88	11,83	42,5°	gew. Temp.
5	desgl. (Bauch)	6,84	1,56	91,60	76,49	11,86	11,65	43°	desgl.
6	von den s. g. Pflaumen (an der inn. Bauchwand)	2,61	0,39	97,00	76,64	11,92	11,44	48°	28°

Aus den vorstehenden Zahlen ergiebt sich Folgendes:

1) Das *Hammelfett* besitzt eine mittlere Zusammensetzung von:

76,61 pC. C
12,03 „ H
11,86 „ O

mit einem Schmelzpunkt von 41 bis 52,5° und einem Erstarrungspunkt von 24 bis 43°.

Das *Ochsenfett* eine Zusammensetzung von:

76,50 pC. C
11,91 „ H
11,59 „ O

mit einem Schmelzpunkt von 41 bis 50° und einem Erstarrungspunkt, welcher zwischen gewöhnlicher Zimmertemperatur und 36° liegt.

Das *Schweinefett* eine Zusammensetzung von:

76,54 pC. C
11,94 „ H
11,52 „ O

mit einem Schmelzpunkt von 42,5 bis 48° und einem Erstarrungspunkte zwischen Zimmertemperatur und 28°.

Das Hammelfett besitzt also im Durchschnitt einen etwas höheren Schmelzpunkt, sowie einen um ein Geringes höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, als das Ochsen- und Schweinefett. Dieſs stimmt überein mit der Angabe von Heintz*), daſs im Hammelfett das Stearin, im Ochsenfett das Palmitin in verhältniſsmäſsig gröſserer Menge enthalten zu sein scheint.

Als mittlere Zusammensetzung der genannten Fette ist nach obigen Daten in runden Zahlen anzunehmen:

Kohlenstoff	76,5
Wasserstoff	12,0
Sauerstoff	11,5
	100,0.

*) Pogg. Ann. LXXXVII, 553; LXXXIX, 579.

Einen empirischen Ausdruck dafür bildet die Aequivalenzformel $C^{106}H^{99}O^{12}$, welche verlangt :

C^{106}	636	= 76,53
H^{99}	99	= 11,91
O^{12}	96	= 11,56
		100,00.

Wo es sich um die Beziehungen zwischen Kohlehydraten und Fetten handelt, wird man zweckmäfsiger Weise statt der vorigen die eine oder andere der beiden folgenden einfacheren empirischen Formeln benutzen :

a)	C^{36}	216	= 76,87
	H^{33}	33	= 11,74
	O^{4}	32	= 11,39
			100,00.
b)	C^{36}	216	= 76,60
	H^{34}	34	= 12,05
	O^{4}	32	= 11,35
			100,00.

2) *Die Differenzen, welche die von verschiedenen Körperstellen entnommenen Fette in ihrer Zusammensetzung zeigen, sind äufserst gering : sie betragen etwa* 0,5 pC. *im Kohlenstoff-*, 0,3 pC. *im Wasserstoffgehalt.* Dafs aber trotzdem in der Zusammensetzung dieser Fette aus flüssigen und festen Glyceriden beträchtliche Unterschiede stattfinden, beweist die *Verschiedenheit der Schmelzpunkte.* Das Nierenfett scheint im Allgemeinen das festeste, das Fett vom Panniculus adiposus das leichtflüssigste zu sein.

Ein Einflufs des Mastungszustandes der Thiere auf die Zusammensetzung des Fettes konnte — soweit darüber überhaupt Versuche vorliegen — nicht mit voller Sicherheit beobachtet werden; indefs scheint die unten mitgetheilte Untersuchung des Fettes von einem magern und von einem fetten Hund anzudeuten, dafs die flüssigen Fette anfangs mehr prävaliren.

3) *Der Wassergehalt des Fettgewebes steht in einer ganz bestimmten Abhängigkeit von dem Gehalt desselben an Membran: er steigt und fällt mit letzterem.* Beim Fettgewebe vom Hammel ist, nach den untersuchten Proben, das Verhältnifs von Wasser zu Membran = 5,8 : 1; bei dem vom Ochsen = 6,0 : 1; bei dem vom Schweine = 4,7 : 1. Bei den beiden letztern ist die Regelmäfsigkeit so grofs, dafs man aus dem Gehalt des Fettgewebes den Wassergehalt bis auf etwa 1 pC. genau würde berechnen können; bei dem Fettgewebe vom Hammel zeigen sich etwas gröfsere Abweichungen *).

Ein Fettgewebe, welches ein leichtflüssiges Fett enthält, z. B. das des Panniculus adiposus, scheint stets reicher an Membran, und also auch reicher an Wasser zu sein, als ein solches, welches ein festeres Fett enthält.

Untersuchung der Membranen des Fettgewebes vom Schaf, Rind und Schwein.

Dieselben stellten, nachdem sie durch Extraction mit Aether von Fett vollkommen befreit und getrocknet waren, eine bräunliche, leicht zerreibliche Masse dar, in welcher einige festere weifse Häute, welche der Zerkleinerung etwas gröfseren Wiederstand entgegensetzten, zu bemerken waren.

Sie enthielten eine beträchtliche Menge von Mineralbestandtheilen; die Ochsenmembran z. B. gab 6,27 pC. Asche. Um sie von solchen möglichst zu befreien, wurden sie zwei bis dreimal mit kaltem destillirtem, dann einmal mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser extrahirt. Sie

*) Es möge hier bemerkt werden, dafs auch bei den von Grouven (zweiter Bericht der Versuchsstation Salsmünde, S. 85) untersuchten vier Proben des Fettgewebes vom Ochsen eine solche Abhängigkeit des Wassergehalts von dem Gehalt an Membran sich zeigte.

wurden dann noch einmal mit Alkohol und Aether behandelt, um sie bequem trocknen zu können. Die Menge der Asche war nun bis auf etwa 1 Procent heruntergegangen.

Die so vorbereiteten Membranen hatten folgende Zusammensetzung:

	Membran vom Hammel	Ochsen	Schwein
C	50,44	50,84	51,27
H	7,19	7,57	7,25
N	15,89	15,85	15,87
O	26,09	25,19	24,88
Asche	0,89	0,55	0,73
	100,00	100,00	100,00.

Die Membranen bestehen aus *mindestens zwei, chemisch verschiedenen, Substanzen.* Wenn man sie nämlich in feingepulvertem Zustande mit Wasser kocht, so löst sich nur ein Theil derselben auf, während der andere auch bei länger fortgesetztem Kochen anscheinend unverändert zurückbleibt.

Wenn man die vom unlöslichen Rückstande abfiltrirte Lösung concentrirt, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte, welche sich in heifsem Wasser vollständig wieder auflöst. Die Lösung wird nicht gefällt durch Essigsäure; sie giebt dagegen mit Quecksilberchloridlösung einen flockigen Niederschlag.

Es scheint danach, als ob diese Lösung *Glutin* enthält und also der eine Theil der Membranen *leimgebendes Gewebe* ist. Der andere in Wasser unlösliche ist vielleicht identisch mit dem s. g. *elastischen Gewebe* *).

*) Mulder (Physiologische Chemie, S. 622) giebt an, dafs die Membran der Fettzellen aus zwei über einander liegenden Häuten bestehe: die eine derselben scheine *leimgebendes Gewebe* zu sein; woraus die andere bestehe, sei nicht genauer bekannt.

Bidder und Schmidt (die Verdauungssäfte und der Stoff-

Die Menge der uns zu Gebote stehenden Membran war zu gering, um eine ausführlichere Untersuchung derselben unternehmen zu können.

II. *Die Fette des Hundes, der Katze und des Pferdes, und das Menschenfett.*

Nachdem für die Fette vom Schaf, Rind und Schwein eine fast gleiche Elementarzusammensetzung sich ergeben hatte, schien es uns wünschenswerth, auch die Fette einiger anderer Hausthiere sowie das Fett vom Menschen zu untersuchen, um zu prüfen, ob auch diese, wie zu erwarten stand, dieselbe Zusammensetzung besäfsen

Die nachstehend aufgeführten Fette wurden in der früher beschriebenen Weise erhalten und behandelt. Der Gehalt des Fettgewebes an Membran und Wasser wurde jedoch nicht bestimmt, da der Zustand, in welchem wir dasselbe erhielten, diefs in den meisten Fällen unmöglich machte. Das Material, für dessen Herbeischaffung die Herren Prof. Keferstein und Prof. W. Krause sich zu interessiren die Güte hatten, gelangte nämlich zwar möglichst frisch, aber doch unter Umständen in unsere Hände, welche eine Garantie gegen Wasserverlust nicht darboten.

Bei den geringen Differenzen, welche die von verschiedenen Körperstellen entnommenen Fette des Schafs, Rinds und Schweins in ihrer Zusammensetzung gezeigt hatten,

---

wechsel, S. 303) haben in der Bindesubstanz des Fettgewebes, welche sie für *Collagen* halten, 50,4 pC. C, 7,1 pC. H, 18,4 pC. N und 24,1 pC. O gefunden.

Grouven (Vorträge über Agriculturchemie, zweite Auflage, S. 295) will in der Membran des Fettgewebes 22 bis 25 pC. N gefunden haben.

durften wir uns hier auf die Analyse von je ein oder zwei Fettproben beschränken.

A. Hundefett. — Nr. 1. vom Panniculus adiposus eines sehr fetten Hundes; von rein weifser Farbe. Schmelzpunkt: 40°. Erstarrungspunkt: 26°.

Nr. 2 von einem magern Hunde; durch Extraction fetthaltiger Gewebe und Därme, welche zuvor zur Entfernung sonstiger löslicher Stoffe mit Wasser ausgekocht waren, mit Aether gewonnen. Dasselbe schmolz bei 40° und war bei Zimmertemperatur zum Theil flüssig.

Mittlere Zusammensetzung:

	Nr. 1	Nr. 2.
C	76,66	76,60
H	12,01	12,09
O	11,33	11,31
	100,00	100,00.

B. Katzenfett. — Von einer magern Katze; ganz in derselben Weise, wie das Hundefett Nr. 2 gewonnen. Es schmolz bei 38° und war bei Zimmertemperatur zum Theil flüssig.

Mittlere Zusammensetzung:

C	76,56
H	11,90
O	11,44
	100,00.

C. Pferdefett. — S. g. Kammfett. Aus dem geschmolzenen Fett begann erst etwa 12 Stunden nach dem Erkalten festes Fett in geringer Menge sich abzusetzen, während der gröfste Theil bei Zimmertemperatur völlig flüssig blieb.

Mittlere Zusammensetzung:

C	77,07
H	11,69
O	11,24
	100,00.

D. Menschenfett. – Nr. 1. von den Nieren; von gelblicher Farbe; schmolz bei 41°; erstarrte erst nach dem völligen Erkalten und war bei Zimmertemperatur weich.

Nr. 2 vom Panniculus adiposus; von gelblicher Farbe. Aus dem geschmolzenen Fett begann erst mehrere Stunden nach dem Erkalten festes Fett sich auszuscheiden, während der gröfste Theil bei Zimmertemperatur flüssig blieb.

Mittlere Zusammensetzung:

	Nr. 1.	Nr. 2.
C	76,44	76,80
H	11,94	11,94
O	11,62	11,26
	100,00	100,00.

Nach den mitgetheilten Daten kann auch für die procentische Zusammensetzung des Hunde-, Katzen- und Menschenfetts in runden Zahlen angenommen werden:

C	76,5
H	12,0
O	11,5
	100,0.

Das Pferdefett mit 77,1 pC. C, 11,7 pC. H und 11,2 pC. O unterscheidet sich von den vorigen durch einen etwa $^1/_2$ pC. höheren Kohlenstoff- und 0,2—0,3 pC. niedrigeren Wasserstoffgehalt.

III. *Butterfett.*

Frische ungesalzene Kuhbutter wurde mit kaltem Wasser durchgeknetet, dann geschmolzen und mit öfters erneuertem heifsem Wasser so lange durchgerührt, bis das Caseïn fast völlig entfernt war. Sie wurde dann bei 110° getrocknet, geschmolzen und durch Papier filtrirt.

Das so erhaltene Butterfett war nach dem Erstarren weifs, und bildete geschmolzen eine vollkommen klare gelbliche Flüssigkeit. Es schmolz bei 37°.

Mittlere Zusammensetzung :

C	75,63
H	11,87
O	12,50
	100,00.

Das Butterfett enthält also etwa 1 pC. weniger Kohlenstoff, als die Fette des Fettgewebes. Diefs ist erklärlich nach den Angaben von Chevreul *) und Heintz **), nach welchen das genannte Fett, neben Stearin, Palmitin und Oleïn, Glyceride flüchtiger Fettsäuren in beträchtlicher Menge enthält.

Weende, November 1866.

Analytische Belege.

I. Fette vom Schaf, Rind und Schwein.

A. Hammelfette.

Nr. 1 bis 3, von einem Hammel der Landrace. Nr. 4 bis 7, von einem desgl. Nr. 8 bis 11, von einem Southdown-Merino Halbblut. Nr. 12, von einem Southdown-Merino. Nr. 13, von einem reinen Southdown. Nr. 14, aus magerem Fleisch mit Aether extrahirtes Fett.

Nr. 1. *Nierenfett.* — 108 Grm. des Fettgewebes enthielten 6,555 Wasser u. 96,447 desselben enthielten 0,812 Grm. Membran = 6,35 pC. Wasser, 0,84 pC. Membran und 92,81 pC. Fett.

0,2453 Grm. des Fettes gaben 0,6903 CO^2 und 0,269 HO = 76,74 pC. C und 12,18 pC. H.

0,2626 Grm. desselben gaben 0,7365 CO^2 und 0,2867 HO = 76,49 pC. C und 12,13 pC. H.

---

*) Ann. chim. phys. XXII, 366.

**) Pogg. Ann. XC, 137.

Mittlere Zusammensetzung des Fettes :

C	76,62
H	12,16
O	11,22
	100,00.

Nr. 2. ***Fett vom Netz.*** — 82,65 Grm. des Fettgewebes enthielten 4,134 Wasser u. 78,516 Grm. desselben enthielten 0,608 Membran = 5,00 pC. Wasser, 0,77 pC. Membran und 94,23 pC. Fett.

0,2297 Grm. des Fettes gaben 0,6475 CO^2 und 0,252 HO = 76,88 pC. C und 12,19 pC. H.

0,254 Grm. desselben gaben 0,7135 CO^2 und 0,275 HO = 76,61 pC. C und 12,03 pC. H.

0,218 Grm. desselben gaben 0,6106 CO^2 und 0,2345 HO = 76,38 pC. C und 11,95 pC. H.

0,2295 Grm. desselben gaben 0,6459 CO^2 und 0,2485 HO = 76,74 pC. C und 12,03 pC. H.

	Mittel :
C	76,65
H	12,05
O	11,30
	100,00.

Nr. 3. ***Fett vom Panniculus adiposus.*** — 65,357 Grm. des Fettgewebes enthielten 8,199 Wasser u. 78,516 Grm. desselben enthielten 2,5 Membran = 12,54 pC. Wasser, 3,18 pC. Membran und 84,28 pC. Fett.

0,2323 Grm. des Fettes gaben 0,652 CO^2 und 0,2485 HO = 76,55 pC. C und 11,88 pC. H.

0,2146 Grm. desselben gaben 0,602 CO^2 und 0,2298 HO = 76,50 pC. C und 11,94 pC. H.

0,226 Grm. desselben gaben 0,634 CO^2 und 0,2435 HO = 76,50 pC. C und 11,97 pC. H.

	Mittel :
C	76,52
H	11,93
O	11,55
	100,00.

Nr. 4. ***Nierenfett.*** — 79,195 Grm. des Fettgewebes enthielten 6,207 Wasser und 0,818 Membran = 7,83 pC. Wasser, 1,03 pC. Membran und 91,14 pC. Fett.

0,2264 Grm. des Fettes gaben 0,638 CO^2 und 0,2425 HO = 76,85 pC. C und 11,90 pC. H.

0,2013 Grm. desselben gaben 0,5643 CO^2 und 0,220 HO = 76,45 pC. C und 12,14 pC. H.

	Mittel :
C	76,65
H	12,02
O	11,33
	100,00.

Nr. 5. *Fett vom Hodensack.* — 77,355 Grm. des Fettgewebes enthielten 8,697 Wasser und 1,081 Membran = 11,24 pC. Wasser, 1,40 pC. Membran und 87,36 pC. Fett.

0,2242 Grm. des Fettes gaben 0,630 CO^2 und 0,2375 HO = 76,64 pC. C und 11,77 pC. H.

0,2347 Grm. desselben gaben 0,6603 CO^2 und 0,2545 HO = 76,73 pC. C und 12,04 pC. H.

	Mittel :
C	76,69
H	11,91
O	11,40
	100,00.

Nr. 6. *Fett vom Netz.* — 89,25 Grm. des Fettgewebes enthielten 6,68 Wasser und 0,72 Membran = 7,48 pC. Wasser, 0,80 pC. Membran und 91,72 pC. Fett.

0,238 Grm. des Fettes gaben 0,6683 CO^2 und 0,257 HO = 76,57 pC. C und 12,00 pC. H.

0,2336 Grm. desselben gaben 0,656 CO^2 und 0,253 HO = 76,58 pC. C und 12,03 pC. H.

	Mittel :
C	76,58
H	12,02
O	11,40
	100,00.

Nr. 7. *Fett vom Panniculus adiposus* (von der Brust). — 53,255 Grm. des Fettgewebes enthielten 8,953 Wasser und 2,15 Membran = 16,81 pC. Wasser, 4,03 pC. Membran und 79,16 pC. Fett.

0,2207 Grm. des Fettes gaben 0,6222 CO^2 und 0,235 HO = 76,89 pC. C und 11,83 pC. H.

0,2326 Grm. desselben gaben 0,6525 CO^2 und 0,2497 HO = 76,50 pC. C und 11,93 pC. H.

0,2471 Grm. desselben gaben 0,6932 CO^2 und 0,263 HO = 76,50 pC. C und 11,83 pC. H.

0,2074 Grm. desselben gaben 0,581 CO^2 und 0,2215 HO = 76,40 pC. C und 11,91 pC. H.

	Mittel :
C	76,57
H	11,87
O	11,56
	100,00.

Nr. 8. *Nierenfett.* — 68,89 Grm. des Fettgewebes enthielten 3,13 Wasser und 0,656 Membran = 4,54 pC. Wasser, 0,95 pC. Membran und 94,51 pC. Fett.

0,2373 Grm. des Fettes gaben 0,6655 CO^2 und 0,2577 HO = 76,50 pC. C und 12,07 pC. H.

Nr. 9. *Fett vom Netz.* — 74,86 Grm. des Fettgewebes enthielten 3,675 Wasser und 0,687 Membran = 4,91 pC. Wasser, 0,92 pC. Membran und 94,17 pC. Fett.

0,2255 Grm. des Fettes gaben 0,6355 CO^2 und 0,248 HO = 76,85 pC. C und 12,15 pC. H.

Nr. 10. *Fett vom Gekröse.* — 66,962 Grm. des Fettgewebes enthielten 6,78 Wasser und 1,289 Membran = 10,12 pC. Wasser, 1,92 pC. Membran und 87,96 pC. Fett.

0,2245 Grm. des Fettes gaben 0,6315 CO^2 und 0,2435 HO = 76,70 pC. C und 12,05 pC. H.

Nr. 11. *Fett vom Panniculus adiposus.* — 21,835 Grm. des Fettgewebes enthielten 4,55 = 20,84 pC. Wasser. Die Membran wurde nicht bestimmt, weil das Fettgewebe etwas fleischhaltig war.

0,2141 Grm. des Fettes gaben 0,603 CO^2 und 0,232 HO = 76,80 pC. C und 12,03 pC. H.

Nr. 12. *Nierenfett.* — 38,76 Grm. des Fettgewebes enthielten 6,938 Wasser und 0,87 Membran = 18,20 pC. Wasser, 2,24 pC. Membran und 79,56 pC. Fett.

0,240 Grm. des Fettes gaben 0,673 CO^2 und 0,263 HO = 76,50 pC. C und 12,13 pC. H.

0,213 Grm. desselben gaben 0,5985 CO^2 und 0,2315 HO = 76,62 pC. C und 12,07 pC. H.

	Mittel :
C	76,56
H	12,10
O	11,34
	100,00.

Nr. 13. *Nierenfett.* — Wasser und Membran wurden nicht bestimmt.

0,2112 Grm. des Fettes gaben 0,5922 CO^2 und 0,2307 HO = 76,47 pC. C und 12,14 pC. H.

0,2121 Grm. desselben gaben 0,597 CO^2 und 0,2325 HO = 76,76 pC. C und 12,18 pC. H.

	Mittel :
C	76,62
H	12,16
O	11,22
	100,00.

Nr. 14. *Aus Hammelfleisch durch Aether extrahirtes Fett.* — Dasselbe hinterliefs beim Verbrennen 0,08 pC. Asche.

0,2288 Grm. desselben gaben 0,6398 CO^2 und 0,243 HO = 76,27 pC. C und 11,90 pC. H.

0,2063 Grm. desselben gaben 0,5769 CO^2 und 0,220 HO = 76,26 pC. C und 11,85 pC. H.

	Mittel :
C	76,27
H	11,88
O	11,85
	100,00.

B. Ochsenfette.

Nr. 1 bis 4, von einem gut gemästeten Ochsen Göttinger Landschlags. Nr. 5 bis 8, von einem desgl. Nr. 9 und 10, Fett aus Ochsenfleisch.

Nr. 1. *Nierenfett.* — 78,334 Grm. des Fettgewebes enthielten 3,917 Wasser und 0,67 Membran = 5,00 pC. Wasser, 0,85 pC. Membran und 94,15 pC. Fett.

0,2295 Grm. des Fettes gaben 0,6465 CO^2 und 0,247 HO = 76,88 pC. C und 11,96 pC. H.

0,2326 Grm. desselben gaben 0,6542 CO^2 und 0,2495 HO = 76,70 pC. C und 11,92 pC. H.

0,2315 Grm. desselben gaben 0,6507 CO^2 und 0,246 HO = 76,66 pC. C und 11,80 pC. H.

	Mittel :
C	76,73
H	11,89
O	11,38
	100,00.

Nr. 2. *Fett vom Netz.* — 88,416 Grm. des Fettgewebes enthielten 4,324 Wasser und 0,711 Membran = 4,89 pC. Wasser, 0,80 pC. Membran und 94,31 pC. Fett.

0,235 Grm. des Fettes gaben 0,6575 CO^2 und 0,2525 HO = 76,30 pC. C und 11,94 pC. H.

0,2184 Grm. desselben gaben 0,6004 CO^2 und 0,2282 HO = 76,23 pC. C und 11,80 pC. H.

	Mittel :
C	76,27
H	11,87
O	11,86
	100,00.

Nr. 3. *Fett vom Hodensack.* — 98,266 Grm. des Fettgewebes enthielten 8,2 Wasser und 1,602 Membran = 8,34 pC. Wasser, 1,63 pC. Membran und 90,03 pC. Fett.

0,2322 Grm. des Fettes gaben 0,6506 CO^2 und 0,247 HO = 76,41 pC. C und 11,82 pC. H.

0,220 Grm. desselben gaben 0,615 CO^2 und 0,2352 HO = 76,24 pC. C und 11,88 pC. H.

	Mittel :
C	76,33
H	11,85
O	11,82
	100,00.

Nr. 4. *Fett vom Panniculus adiposus* (von der Brust). — 96,156 Grm. des Fettgewebes enthielten 29,663 Wasser und 4,69 Membran = 30,85 pC. Wasser, 4,88 pC. Membran und 64,27 pC. Fett.

0,237 Grm. des Fettes gaben 0,6658 CO^2 und 0,255 HO = 76,61 pC. C und 11,95 pC. H.

0,230 Grm. desselben gaben 0,643 CO^2 und 0,243 HO = 76,25 pC. C und 11,74 pC. H.

0,2585 Grm. desselben gaben 0,7285 CO^2 und 0,2695 HO = 76,64 pC. C und 11,60 pC. H.

	Mittel :
C	76,50
H	11,76
O	11,74
	100,00.

Nr. 5. *Nierenfett.* — 99,475 Grm. des Fettgewebes enthielten 7,682 Wasser und 1,187 Membran = 7,69 pC. Wasser, 1,19 pC. Membran und 91,12 pC. Fett.

0,2194 Grm. des Fettes gaben 0,6183 CO^2 und 0,240 HO = 76,90 pC. C und 12,16 pC. H.

0,239 Grm. desselben gaben 0,671 CO^2 und 0,2595 HO = 76,57 pC. C und 12,06 pC. H.

	Mittel :
C	76,74
H	12,11
O	11,15
	100,00.

Nr. 6. *Fett vom Netz.* — 83,01 Grm. des Fettgewebes enthielten 5,859 Wasser und 0,844 Membran = 7,06 pC. Wasser, 1,02 pC. Membran und 91,92 pC. Fett.

0,2462 Grm. des Fettes gaben 0,6897 CO^2 und 0,263 HO = 76,40 pC. C und 11,87 pC. H.

0,2167 Grm. desselben gaben 0,6067 CO^2 und 0,2305 HO = 76,85 pC. C und 11,82 pC. H.

	Mittel :
C	76,38
H	11,85
O	11,77
	100,00.

Nr. 7. *Fett vom Herzbeutel* (ein wenig blutig). — 91,540 Grm. des Fettgewebes enthielten 7,122 Wasser und 1,207 Membran = 7,78 pC. Wasser, 1,32 pC. Membran und 90,90 pC. Fett.

0,2379 Grm. des Fettes gaben 0,665 CO^2 und 0,256 HO = 76,24 pC. C und 11,96 pC. H.

0,2321 Grm. desselben gaben 0,650 CO^2 und 0,250 HO = 76,37 pC. C und 11,96 pC. H.

	Mittel :
C	76,31
H	11,96
O	11,73
	100,00.

Nr. 8. *Fett vom Panniculus adiposus* (vom Bauch, vor den Hinterschenkeln). — 61,987 Grm. des Fettgewebes enthielten 5,032 Wasser und 1,005 Membran = 8,12 pC. Wasser, 1,62 pC. Membran und 90,26 pC. Fett.

0,2345 Grm. des Fettes gaben 0,6597 CO^2 und 0,2517 HO = 76,73 pC. C und 11,92 pC. H.

0,2289 Grm. desselben gaben 0,6435 CO^2 und 0,2465 HO = 76,68 pC. C und 11,97 pC. H.

	Mittel:
C	76,71
H	11,95
O	11,34
	100,00.

Nr. 9. *Von einem, zwischen das Muskelfleisch eingelagerten Fettstreifen.* — 0,2075 Grm. des Fettes gaben 0,5837 CO^2 und 0,223 HO = 76,72 pC. C und 11,93 pC. H.

0,2022 Grm. desselben gaben 0,5678 CO^2 und 0,2194 HO = 76,58 pC. C und 12,05 pC. H.

	Mittel:
C	76,65
H	11,99
O	11,36
	100,00.

Nr. 10. *Aus magerem Fleisch durch Aether extrahirtes Fett.* — Hinterliefs beim Verbrennen eine Spur von Asche.

0,2155 Grm. des Fettes gaben 0,6028 CO^2 und 0,2308 HO = 76,32 pC. C und 11,90 pC. H.

0,2152 Grm. desselben gaben 0,6025 CO^2 und 0,231 HO = 76,36 pC. C und 11,92 pC. H.

	Mittel:
C	76,34
H	11,91
O	11,75
	100,00.

C. Schweinefette.

Nr. 1 bis 3. Von einem $^3/_4$jährigen halbenglischen Schweine. Nr. 4 bis 6. Von einem desgl.

Nr. 1. *Nierenfett.* — 70,197 Grm. des Fettgewebes enthielten 3,38 Wasser und 0,653 Membran = 4,81 pC. Wasser, 0,93 pC. Membran und 94,26 pC. Fett.

0,2009 Grm. des Fettes gaben 0,5637 CO^2 und 0,2162 HO = 76,53 pC. C und 11,95 pC. H.

0,2008 Grm. desselben gaben 0,5635 CO^2 und 0,216 HO = 76,53 pC. C und 11,95 pC. H.

	Mittel :
C	76,53
H	11,95
O	11,52
	100,00.

Nr. 2. *Fett vom Panniculus adiposus* (vom Becken, zwischen den Hinterschenkeln). — 53,283 Grm. des Fettgewebes enthielten 2,765 Wasser und 0,5615 Membran = 5,19 pC. Wasser, 1,05 pC. Membran und 93,76 pC. Fett.

0,2068 Grm. des Fettes gaben 0,5812 CO^2 und 0,2215 HO = 76,64 pC. C und 11,90 pC. H.

0,2275 Grm. desselben gaben 0,6367 CO^2 und 0,2465 HO = 76,34 pC. C und 11,98 pC. H.

	Mittel :
C	76,50
H	11,94
O	11,56
	100,00.

Nr. 3. *Fett vom Darme.* — 30,815 Grm. des Fettgewebes enthielten 2,876 Wasser und 0,642 Membran = 9,33 pC. Wasser, 2,08 pC. Membran und 88,59 pC. Fett.

0,2067 Grm. des Fettes gaben 0,582 CO^2 und 0,2265 HO = 76,78 pC. C und 12,16 pC. H.

0,208 Grm. desselben gaben 0,5855 CO^2 und 0,2242 HO = 76,77 pC. C und 11,98 pC. H.

	Mittel :
C	76,78
H	12,07
O	11,15
	100,00.

Nr. 4. *Fett vom Panniculus adiposus* (von der Brust). — 82,44 Grm. des Fettgewebes enthielten 8,152 Wasser und 1,747 Membran = 9,89 pC. Wasser, 2,12 pC. Membran und 87,99 pC. Fett.

0,2317 Grm. des Fettes gaben 0,6487 CO^2 und 0,2475 HO = 76,35 pC. C und 11,87 pC. H.

0,2426 Grm. desselben gaben 0,678 CO^2 und 0,2595 HO = 76,22 pC. C und 11,88 pC. H.

	Mittel :
C	76,29
H	11,88
O	11,83
	100,00.

Nr. 5. *Fett vom Panniculus adiposus* (vom Bauche). — 84,395 Grm. des Fettgewebes enthielten 5,775 Wasser und 1,3215 Membran = 6,84 pC. Wasser, 1,56 pC. Membran und 91,60 pC. Fett.

0,2354 Grm. des Fettes gaben 0,6598 CO^2 und 0,252 HO = 76,43 pC. C und 11,89 pC. H.

0,235 Grm. desselben gaben 0,6597 CO^2 und 0,250 HO = 76,55 pC. C und 11,82 pC. H.

	Mittel :
C	76,49
H	11,86
O	11,65
	100,00.

Nr. 6. *Fett von den s. g. Pflaumen.* — 72,005 Grm. des Fettgewebes enthielten 1,882 Wasser und 0,281 Membran = 2,61 pC. Wasser, 0,39 pC. Membran und 97,00 pC. Fett.

0,2248 Grm. des Fettes gaben 0,632 CO^2 und 0,2397 HO = 76,65 pC. C und 11,85 pC. H.

0,227 Grm. desselben gaben 0,6378 CO^2 und 0,2448 HO = 76,63 pC. C und 11,98 pC. H.

	Mittel :
C	76,64
H	11,92
O	11,44
	100,00.

Untersuchung der Membranen des Fettgewebes.

1. ***Membran vom Hammel.*** — 0,1879 Grm. gaben 0,3475 CO^2 und 0,138 HO = 50,44 pC. C und 7,19 pC. H.

0,1926 Grm. sättigten 7,8 CC. Schwefelsäure (von der 1 CC. 0,003819 Grm. N entsprach) = 0,0298 Grm. oder 15,47 pC. N.

0,1876 Grm. sättigten 7,5 CC. Schwefelsäure = 0,0287 Grm. oder 15,30 pC. N.

0,2711 Grm. gaben 0,0024 oder 0,89 pC. Asche.

2. ***Membran vom Ochsen.*** — 0,1689 Grm. gaben 0,315 CO^2 und 0,1315 HO = 50,84 pC. C und 7,57 pC. H.

0,2173 Grm. sättigten 9,1 CC. SO^3 = 0,03465 Grm. oder 15,94 pC. N.

0,2009 Grm. sättigten 8,3 CC. SO^3 = 0,03167 Grm. oder 15,76 pC. N.

0,1259 Grm. gaben 0,0007 Grm. = 0,55 pC. Asche.

3) ***Membran vom Schwein.*** — 0,1925 Grm. gaben 0,362 CO^2 und 0,1445 HO = 51,27 pC. C und 7,25 pC. H.

0,204 Grm. sättigten 8,5 CC. SO^3 = 0,03241 Grm. oder 15,89 pC. N.

0,2204 Grm. sättigten 8,1 CC. SO^3 = 0,03092 Grm. oder 15,84 pC. N.

0,217 Grm. gaben 0,0016 Grm. = 0,73 pC. Asche.

II. Fette des Hundes, der Katze und des Pferdes, und Menschenfett.

A. Hundefett.

Nr. 1. ***Vom Panniculus adiposus.*** — 0,2241 Grm. desselben gaben 0,6275 CO^2 und 0,2405 HO = 76,37 pC. C und 11,92 pC. H.

0,2297 Grm. desselben gaben 0,6407 CO^2 und 0,2456 HO = 76,67 pC. C und 11,98 pC. H.

0,232 Grm. desselben gaben 0,6545 CO^2 und 0,2532 HO = 76,94 pC. C und 12,12 pC. H.

Nr. 2. ***Durch Extraction mit Aether gewonnen.*** — 0,1992 Grm. desselben gaben 0,5591 CO^2 und 0,218 HO = 76,60 pC. C und 12,16 pC. H.

0,2114 Grm. desselben gaben 0,5937 CO^2 und 0,2287 HO = 76,59 pC. C und 12,02 pC. H.

B. Katzenfett.

0,2208 Grm. desselben gaben 0,6187 CO^2 und 0,236 HO = 76,42 pC. C und 11,88 pC. H.

0,2111 Grm. desselben gaben 0,5937 CO^2 und 0,2263 HO = 76,70 pC. C und 11,91 pC. H.

C. Pferdefett.

0,2368 Grm. desselben gaben 0,6688 CO^2 und 0,2493 HO = 77,03 pC. C und 11,70 pC. H.

0,2046 Grm. desselben gaben 0,5785 CO^2 und 0,2148 HO = 77,11 pC. C und 11,67 pC. H.

D. Menschenfett.

Nr. 1. ***Von den Nieren.*** — 0,2204 Grm. desselben gaben 0,6172 CO^2 und 0,2356 HO = 76,38 pC. C und 11,90 pC. H.

0,2062 Grm. desselben gaben 0,5782 CO^2 und 0,2238 HO = 76,47 pC. C und 12,05 pC. H.

Um zu prüfen, ob aus der Membran durch den Aether aufser dem Fett noch Stoffe ausgezogen seien, wurde das Fett mehrmals mit heifsem Wasser durchgerührt. Die Zusammensetzung desselben war jedoch durch diese Behandlung nicht verändert worden, wie die folgende Analyse zeigt:

0,224 Grm. desselben gaben 0,628 CO^2 und 0,2394 HO = 76,46 pC. C und 11,88 pC. H.

Nr. 2. ***Fett vom Panniculus adiposus.*** — 0,2018 Grm. desselben gaben 0,5638 CO^2 und 0,2172 HO = 76,80 pC. C und 11,95 pC. H.

0,2236 Grm. desselben gaben 0,6296 CO^2 und 0,2398 HO = 76,79 pC. C und 11,92 pC. H.

0,2323 Grm. desselben Fettes, nachdem es, wie Nr. 1, mit heifsem Wasser durchgerührt worden war, gaben 0,6542 CO^2 und 0,2503 HO = 76,81 pC. C und 11,97 pC. H.

III. Butterfett.

0,2362 Grm. desselben gaben 0,6555 CO^2 und 0,2523 HO = 75,69 pC. C und 11,87 pC. H.

0,2097 Grm. desselben gaben 0,581 CO^2 und 0,2238 HO = 75,56 pC. C und 11,86 pC. H.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck.

Ueber einige Gerbsäuren;

von *H. Hlasiwetz.*

I.

Die Pflanzenphysiologen haben wiederholt die Ansicht ausgesprochen, dafs die Harze in den Pflanzen aus einer Umsetzung der Cellulose hervorgehen.

Das Zwischenglied dieser Umsetzung soll Gerbstoff, das Endglied derselben das Harz sein, welches dann als ein Auswurfsstoff zu betrachten ist, dem im Leben des Organismus keine weitere Rolle mehr zukommt.

Karsten, Wigand und Hartig haben durch ihre mikroscopischen Beobachtungen diese Umwandlung zu verfolgen gesucht; Wiesner besonders, der sie in der letzten Zeit wieder aufgenommen, weiter ausgedehnt und bestätigt hat*), ist sogar geneigt, diese Art der Harzbildung als die bei Weitem häufigste anzusprechen, so lange diejenige durch Oxydation so genannter „ätherischer Oele" nicht experimentell bewiesen ist.

In einer früheren Untersuchung über die Harze ist nun durch eine Synthese gezeigt, dafs die Entstehung von Harzen aus „ätherischen Oelen" — vorausgesetzt, dafs man unter diesem vagen Ausdruck nicht blofs Kohlenwasserstoffe oder sogenannte Terpene begreift — allerdings möglich ist, und wahrscheinlich viele Harze aus diesen entstehen; allein die

*) Sitzungsberichte der Wiener Academie Bd. LI, S. 16; im Auszuge Chem. Centralblatt 1865, S. 756.

Ansicht der Botaniker bleibt darum doch aller Beachtung werth und fordert nur um so mehr auf, chemischer Seits auch dafür Beweise beizubringen.

Bevor man sich aber darauf einläfst, eine Bildung der Harze aus Gerbstoffen zu versuchen, wird es nöthig sein, sich über die Natur dieser Gerbstoffe selbst näher zu unterrichten, denn bekanntlich ist vorläufig ein „Gerbstoff" chemisch genommen etwas eben so Unbestimmtes, wie ein Harz oder ein ätherisches Oel; von den meisten derselben kennt man wenig mehr als ihre empirischen Formeln und einige Zersetzungsproducte, deren Character noch zu ermitteln ist.

In diesem Sinne habe ich auch eine Untersuchung der Gerbsäuren begonnen, und aus mehreren Gründen zuerst die

Kaffeegerbsäure

gewählt. Ich versuchte zunächst, ob durch das Verfahren, welches mich bei den Harzen zu einigen Aufschlüssen über ihre näheren Bestandtheile geführt hat, — durch die Behandtheile mit ätzenden Alkalien — nicht auch hier zu characteristischen Zersetzungsproducten zu gelangen wäre.

Man erinnert sich, dafs es besonders die Protocatechusäure ist, der man unter diesen Umständen so häufig begegnet.

Ein Grund, bei der Kaffeegerbsäure ihre Entstehung zu vermuthen, lag schon in der empirischen Formel derselben ($C_{14}H_8O_7$), in ihrer grünen Eisenreaction, in der Beobachtung endlich, dafs sie bei der trockenen Destillation Oxyphensäure und Carbolsäure liefert (Rochleder).

Es ist nun in der That nichts leichter, als aus Kaffeegerbsäure *Protocatechusäure* in gröfster Menge zu gewinnen. Man braucht sie mit Kalihydrat (1 : 3) blofs bis zur Wasser-

stoffentwickelung zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, mit Schwefelsäure abzusättigen und mit Aether auszuschütteln.

Das Rohproduct in der früher oft beschriebenen Weise gereinigt, lieferte fast farblose Krystalle, von allen dieser Säure zukommenden Eigenschaften.

Ihre Zusammensetzung war :

0,3606 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0,0377 Wasser.

0,3229 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,6428 Kohlensäure und 0,1165 Wasser.

	$C_7H_6O_4$	Gefunden
C	54,5	54,3
H	3,9	4,0
$C_7H_6O_4$	—	—
H_2O	10,5	10,5.

Meine zur Untersuchung verwendete Kaffeegerbsäure war so dargestellt, dafs der erste, in einem Kaffeedecoct durch Bleizucker entstehende, etwas mifsfarbige Niederschlag abfiltrirt und entfernt, das Filtrat dann völlig mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag lange mit Wasser ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zur Extractconsistenz eingedampft wurde.

Die durch Behandlung der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhaltene Protocatechusäure ist übrigens das Endproduct einer Zersetzung, welche, angemessen geleitet, zu zwei Zwischengliedern führt, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

Kaffeesäure.

Erhält man eine Lösung von 1 Theil Kaffeegerbsäure in etwa 5 Theilen Kalilauge von 1,25 spec. Gew. etwa $^3/_4$ Stunden lang in einem Kolben, der mit einem umgekehrt gestellten Kühler verbunden ist, im Sieden, leert dann die Flüssigkeit schnell in eine Schale und übersättigt sie sogleich

mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich während des Auskühlens und Umrührens ziemlich schnell eine reichliche Krystallisation einer Substanz aus, aus schmutzig gelben Blättchen und Prismen bestehend, die die Flüssigkeit breiig erfüllen.

Man trennt die Krystalle durch ein Leinwandfilter, und gewinnt den Rest der in der Flüssigkeit gelösten Substanz durch Ausschütteln mit Aether.

Zur Reinigung wird die rohe Krystallmasse mit kaltem Wasser abgespült, ausgeprefst, in siedendem Wasser gelöst, Thierkohle zugesetzt, damit etwa 10 Minuten lang gekocht, dann durch ein warm gehaltenes Filter filtrirt und die Kohle mit heifsem Wasser nachgewaschen.

Die Flüssigkeit läuft schwach gelb gefärbt ab, und aus ihr scheiden sich bald wieder strohgelbe glänzende, prismen- und blättchenförmige Krystalle aus, die, wenn sie sich nicht mehr vermehren, auf ein Filter geworfen, und mit etwas kaltem Wasser abgewaschen werden.

Wiederholt man das Umkrystallisiren noch einmal, so kann man sie als rein betrachten.

Diese Substanz ist eine Säure, die ich *Kaffeesäure* nenne *).

Eine gelbliche Farbe ist ihr eigenthümlich. Ihre Formen sind die des monoklinoëdrischen Systems. Aus Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, krystallisirt sie in warzigen festen Drusen und Krusten.

Sie ist stark sauer und zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit. Ihre wässerige, noch sehr verdünnte Lösung

---

*) Der Name ist zwar schon einmal von Mulder für eine Säure (?) des Kaffee's gebraucht worden, allein ich habe ihn doch gewählt, weil die Säure Mulder's offenbar nichts anderes ist als Kaffeegerbsäure.

giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda dunkelroth wird.

Sie reducirt Trommer'sche Kupferlösung nicht, wohl aber die des salpetersauren Silbers beim Erwärmen. Fixe ätzende Alkalien geben gelbe, an der Luft sich bräunende Lösungen; die ammoniakalische Lösung dagegen ist kaum gefärbt und dunkelt an der Luft nicht nach. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen rothbraun werdender Farbe.

Salpetersäure oxydirt sie rasch bis zu Oxalsäure.

Bromwasser bewirkt in der Lösung der Kaffeesäure zuerst eine dunkelrothbraune Färbung, weiterhin einen braunen flockigen Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen citrongelben, salpetersaures Quecksilberoxydul einen fahlgelben, grünlich werdenden Niederschlag. Ohne Wirkung ist Quecksilberchlorid und Kupfervitriollösung.

Die Analysen gaben :

0,3105 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0149 Wasser.

0,2948 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,6471 Kohlensäure und 0,1229 Wasser.

0,2608 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,5736 Kohlensäure und 0,104 Wasser.

Daraus ergiebt sich die durch die Zusammensetzung der Salze der Kaffeesäure bestätigte Formel $C_9H_8O_4$.

	$C_9H_8O_4$	gefunden	
C	60,0	59,9	60,0
H	4,4	4,6	4,4
$C_9H_8O_4$	—	—	—
$^1/_2\,H_2O$	—	4,8	4,8.

Baryumsalz. — Durch Absättigen einer siedenden Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten.

Das lichtgelbe Filtrat wurde im Vacuo verdunstet (an der Luft färbt es sich bald dunkel).

Es entstanden einzelne Krystallwarzen, welche sich vergrößerten, ohne dafs sich die Flüssigkeit an anderen Punkten mit Krystallen erfüllte.

Diese Warzen bestanden aus concentrisch gruppirten bernsteingelben Prismen von etwa 2 bis 3 MM. Länge, die zerrieben ein fahlgelbes Pulver gaben.

0,3547 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 115° 0,0453 Wasser.

0,2710 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,428 Kohlensäure und 0,078 Wasser.

0,3064 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,1442 schwefelsauren Baryt.

	$C_9H_7BaO_4$ *)	gefunden
C	43,6	43,1
H	2,9	3,2
Ba	27,7	27,7
$C_9H_7BaO_4$	—	—
$2H_2O$	12,7	12,8.

Strontiumsalz. — Dargestellt wie das Baryumsalz. Gelbliche Krystallkrusten.

0,3173 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 115° 0,045 Wasser.

0,2803 Grm. trockener Substanz gaben 0,4950 Kohlensäure und 0,089 Wasser.

0,2603 Grm. trockener Substanz gaben 0,1060 schwefelsaures Strontium.

	$C_9H_7SrO_4$ **)	gefunden
C	48,4	48,1
H	3,1	3,2
Sr	19,7	19,5
$C_9H_7SrO_4$	—	—
$2H_2O$	13,9	14,1.

Calciumsalz. — Wie die vorigen Salze dargestellt. Die Lösung trocknete an den Rändern gummiartig ein.

---

*) Ba = 68,5. Der Einfachheit wegen sind bei den empirischen Formeln der Salze die sogenannten Aequivalente der Metalle gebraucht.

**) Sr = 43,8.

In der concentrirten Lauge entstanden allmälig drusige, schwach gefärbte Krystallgruppen.

0,3781 Grm. Substanz verloren bei 115° 0,04 Wasser.

0,3381 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,1131 schwefelsauren Kalk.

	$C_9H_7CaO_4$	gefunden
Ca	10,1	9,84
$C_9H_7CaO_4$	—	—
$1^1/_2\,H_2O$	11,9	10,6.

Basisches Baryumsalz. — Entsteht in derselben Weise wie der basisch-salicylsaure Baryt (Piria), wenn man zu einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes eine concentrirte klare Lösung von Aetzbaryt setzt und erhitzt. Das Salz scheidet sich sofort in der Form sattgelber glänzender Blättchen aus, und ist so schwer löslich, dafs es auf einem bedeckten Filter mit kaltem Wasser abgespült werden kann.

Es verändert sich sehr rasch an der Luft, wird dunkler, mifsfarbig, endlich grün, und mufs darum sehr schnell zwischen Papier gepreſst und zum Trocknen unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht werden.

0,2937 Grm. im Vacuo getrockneter Substanz verloren bei 140° 0,0514 Wasser.

0,2423 Grm. trockener Substanz gaben 0,249 Kohlensäure und 0,037 Wasser.

0,2473 Grm. trockener Substanz gaben 0,2222 schwefelsauren Baryt.

	$C_9H_5Ba_2O_4$	gefunden
C	28,3	28,0
H	1,3	1,7
Ba	53,7	53,0
$C_9H_5Ba_2O_4$	—	—
$4^1/_2\,H_2O$	17,5	17,5.

Basisches Calciumsalz. — Entsteht ganz in derselben Weise wie das vorige Baryumsalz aus einer Lösung des einbasischen Calciumsalzes und einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser. Beim Erhitzen der gelb werdenden

Mischung scheiden sich citrongelbe krystallinische Flocken aus, die aufserordentlich rasch schmutzig-grün werden.

Basisches Bleisalz. — Ist der schön citrongelbe amorphe Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Kaffeesäure hervorbringt.

Er scheint sich beim langen Auswaschen etwas zu zersetzen. Beim Trocknen bekommt er einen Stich ins Grüne.

0,3128 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,251 Kohlensäure und 0,040 Wasser.

0,3415 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,223 Bleioxyd.

	$C_9H_5Pb_2O_4 . H_2O$ *)	gefunden
C	21,4	21,9
H	1,4	1,4
Pb	61,3	60,6.

Kaffeesaures Caffeïn. — Eine Lösung von äquivalenten Mengen Kaffeesäure und Caffeïn in siedendem Wasser giebt beim Auskühlen sehr hübsche, feine, zu Sternen und Häufchen verwachsene kurze farblose Nadeln dieser Verbindung.

0,3105 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0270 Wasser.

0,2835 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,571 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

	$C_8H_{10}N_4O_2$ } $C_9H_8O_4$ }	gefunden
C	54,5	54,9
H	4,8	5,1
$C_{17}H_{18}N_4O_6$	—	—
$2H_2O$	8,8	8,7.

Für die Beurtheilung der Constitution der Kaffeesäure sind einige ihrer Zersetzungsweisen von Belang, die noch untersucht wurden.

Vor Allem war zu erwarten, dafs die Protocatechusäure, die man so reichlich beim Schmelzen der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhält, auf Rechnung der Kaffeesäure zu schreiben sei.

*) Pb = 103.

Der directe Versuch zeigte, dafs sie wirklich bei dieser Operation gänzlich in *Protocatechusäure* und *Essigsäure* zerfällt.

Bei der trockenen Destillation entsteht aus der Kaffeesäure *Brenzcatechin*. Zunächst erscheint dieses als gelbes, schnell krystallisirendes Oel, aus welchem man durch Pressen und Umdestilliren ein farbloses Präparat erhält.

Die Analyse gab C 65,0; H 5,5; statt C 65,5; H 5,5.

In der Retorte bleibt eine ziemliche Menge eines dicken theerigen Rückstandes.

Die Angabe Rochleder's, dafs bei der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure Brenzcatechin entsteht, der Graham, Stenhouse und Campbell widersprechen, ist also gewifs richtig *).

Erhitzt man Kaffeesäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden lang in einem Apparat, der ein Zurückfliefsen der verdampfenden Flüssigkeit gestattet, so verändert sich ein Theil in eine harzige dunkle Masse, die beim Auskühlen Klumpen bildet, und aus der eine reine Verbindung nicht erhalten werden konnte. Die davon abgegossene Flüssigkeit, die viel freies Jod enthielt, wurde mit einem Ueberschusse von wässeriger schwefliger Säure versetzt, filtrirt, und dann mit Aether ausgezogen.

Der Aether hinterliefs eine nicht krystallisirende dickliche Lauge, die die Reactionen des Brenzcatechins zeigte, und überhaupt jenem, dem Brenzcatechin isomeren Oel ähnlich war, welches H. Müller beschrieben hat **).

Es scheint, dafs sich bei diesem Vorgange gleichfalls zuerst Protocatechusäure bildet, die in derselben Weise, wie

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1856, S. 815.

**) Zeitschrift für Chemie 1864, S. 704.

Gräbe von der Carbohydrochinonsäure nachgewiesen hat *), mit Jodwasserstoff zerfällt.

Die letztere giebt beim Erwärmen mit wässerigen Mineralsäuren Brenzcatechin.

Die Kaffeesäure ist dreiatomig.

Sie ist das dritte Glied der Reihe :

$C_9H_7O \cdot HO$ Zimmtsäure.

$C_9H_6O \cdot 2\,HO$ Cumarsäure (Paracumarsäure).

$C_9H_5O \cdot 3\,HO$ Kaffeesäure.

Dieser parallel ist die folgende :

$C_7H_5O \cdot HO$ Benzoësäure.

$C_7H_4O \cdot 2\,HO$ Salicylsäure (Paraoxybenzoësäure).

$C_7H_3O \cdot 3\,HO$ Protocatechusäure.

Die Säuren der ersten Reihe verwandeln sich in die der zweiten durch Oxydation mit schmelzendem Kali, wobei gleichzeitig Essigsäure gebildet wird.

$C_9H_8O_2 + 2\,KHO = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_2 + H_2$

Zimmtsäure — Essigs. Kali — Benzoës. Kali

$C_9H_8O_3 + 2\,KHO = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_3 + H_2$

Cumarsäure (Paracumarsäure) — Essigs. Kali — Salicyls. Kali (Paraoxybenzoës. Kali)

$C_9H_8O_4 + 2\,KHO = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_4 + H_2$

Kaffeesäure — Essigs. Kali — Protocatechus. Kali.

Die Kaffeesäure ist isomer mit fünf anderen bereits bekannten Säuren : den aus der Oxydation des Cumols durch das Zwischenglied der Xylylsäure hervorgehenden Insolinsäure, mit der bei der Oxydation des Aethylxylols von Glinzer beobachteten Säure (Homoterephtalsäure?), mit der Camphrensäure Schwanert's, mit der Uvitinsäure Finkh's, und der von mir und Barth aus dem Gummigutt dargestellten Isuvitinsäure.

Ich behalte mir vor, ihre weiteren Beziehungen und Abkömmlinge zu untersuchen.

*) Diese Annalen CXXXIX, 145.

Neben der Kaffeesäure entsteht beim Kochen der Kaffeegerbsäure mit Kalilauge eine Zuckerart.

Das Verfahren sie zu isoliren bestand darin, dafs die Flüssigkeit, aus der die Kaffeesäure auskrystallisirt war, von dem Rest derselben durch Schütteln mit Aether befreit, nach dem Verjagen des Aethers der kleine Ueberschufs der Schwefelsäure mit Potasche abgesättigt, das Ganze zum Trocknen gebracht, und die erhaltene braun gefärbte Salzmasse mit Alkohol ausgezogen wurde. Der Auszug wurde verdunstet, der braune Rest in Wasser gelöst, mit basisch-essigsaurem Blei das Fällbare entfernt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vacuo eingedampft.

Es hinterblieb ein honiggelber Syrup, der jedoch noch viel Aschenbestandtheile enthielt.

Der gröfste Theil derselben liefs sich durch Vermischen mit absolutem Alkohol entfernen. Dadurch entstand eine flockige Fällung, die abfiltrirt wurde. Als das Filtrat wie vorhin verdunstet und mit dem Rückstande die Behandlung mit Alkohol wiederholt wurde, erschien der Zucker als unkrystallisirbarer Syrup von bitterlich fadem Geschmack und den bekannten Reactionen. Er enthielt inzwischen immer noch eine kleine Menge Asche, die bei der Verbrennung in Abzug gebracht wurde. Beim Trocknen im Wasserbade bräunte er sich, und verlor dabei fortwährend an Gewicht. Für die Analyse wurde er daher blofs bei 60 bis 65° getrocknet.

Substanzen von zwei Bereitungen gaben dabei folgende Zahlen.

C	49,5	50,1
H	7,2	7,5.

Der ersteren entspricht ziemlich die Formel $C_6H_{10}O_4$ (berechnet C 49,3; H 6,9), welche um den Minderbetrag von H_2O von der des Mannitans verschieden wäre.

Die genaue Ermittelung der Natur der durch Zersetzung von Verbindungen wie die Kaffeegerbsäure erhaltenen zuckerartigen Substanzen hat, wenn diese nicht krystallisirbar sind, immer etwas mifsliches, da man nicht entscheiden kann, ob man es nicht schon mit Zersetzungsproducten, wie sie aus krystallisirten Zuckern mit Alkalien und Säuren so leicht entstehen, oder mit Gemischen von diesen und dem Zucker selbst zu thun hat.

Indessen scheint mir für den Augenblick dieses Verhältnifs von untergeordneter Bedeutung; die Hauptsache ist, dafs die *Kaffeegerbsäure ein Glucosid ist*, und insoweit einer in den Pflanzen äufserst verbreiteten Klasse von Verbindungen zugehört.

Dafs ihre Formel demgemäfs geändert werden mufs, ist gewifs; allein da eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Zuckers auf Schwierigkeiten stiefs, die noch nicht zu beseitigen waren, läfst sich nicht verbürgen, dafs die nächste, die sich ergiebt, wenn man annimmt, dafs die constituirenden Bestandtheile zu gleichen Moleculen bei der Zersetzung austreten, auch die richtige ist. Es ist jedoch nicht zu übersehen, dafs die für die Verbindungen der Kaffeegerbsäure gefundenen Zahlen sich der Formel $C_{15}H_{18}O_8$ — deren Zerfallen durch $C_{15}H_{18}O_8 + H_2O = C_9H_8O_4 + C_6H_{12}O_5$ ausgedrückt wäre — doch so weit nähern, als bei ihrer amorphen Beschaffenheit erwartet werden kann, wie dieis der nachstehende Vergleich lehrt, bei dem ich mich vornehmlich auf die schätzbaren Abhandlungen Rochleder's beziehe *).

Wie in diesen notire ich die Formeln in der dualistischen Schreibweise und nehme C = 6.

---

*) Diese Annalen LIX, 300; LXVI, 35.

Barytverbindung :

	$C_{30}H_{17}O_{15} \cdot BaO$	gefunden
C	46,0	46,3
H	4,4	4,6
BaO	18,5	18,5.

Bleioxydverbindungen :

I.	$C_{30}H_{16}O_{14} \cdot 2\,PbO$	gefunden
C	34,0	35,3
H	2,9	—
PbO	41,9	40,2 *).

II.	$C_{30}H_{15}O_{13} \cdot 3\,PbO$	I.	II.
C	28,5	29,9	28,3
H	2,4	2,4	2,6
PbO	52,7	51,5	50,7 **).

III.	$C_{30}H_{14}O_{12} + 4\,PbO$	I.	II.	III.
C	25,3	26,6	25,0	24,7
H	2,3	2,2	2,3	2,4
PbO	58,7	59,7	55,9	57,4 ***).

Bei den Analysen der freien Kaffeegerbsäure müfste man die Annahme machen, dafs sie durch das Trocknen bei 100° etwas Wasser verloren habe, und sie sich insoferne ähnlich verhält, wie die aus ihr abscheidbare Zuckerart, die, wie erwähnt, bei dieser Temperatur auch fortwährend an Gewicht abnimmt.

$C_{30}H_{48}O_{16}$ verlangt C 54,9; H 5,5.

Mit $3\,(C_{30}H_{18}O_{16}) - H_2O_2$ vergleicht sich Rechnung und Versuch folgendermafsen :

	berechnet	gefunden
C	56,2	56,5
H	5,4	5,5 †).

*) Bei der Analyse hat ein Verlust an Bleioxyd stattgefunden.

**) II. war durch heifse Fällung erhalten; I. scheint in der Kälte dargestellt zu sein.

***) I. ist das Mittel von vier Analysen (diese Annalen LIX, 308); I. und II. ist kalte, III. heifse Fällung.

†) Mittel der Analysen.

Rochleder hat beobachtet, dafs eine mit Ammoniak versetzte Lösung der Kaffeegerbsäure beim Stehen an der Luft blaugrün wird (Viridinsäure); weiterhin geht diese Farbe in Braun über.

Die grüne Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Alkohol schwarze Flocken, die sich in Essigsäure mit brauner Farbe lösen.

In dieser braunen Lösung entsteht mit Bleizucker eine blaue Fällung.

Diese Erscheinungen dürften sich auf ein ähnliches Verhalten der Kaffeesäure zurückführen lassen.

Versetzt man eine alkoholische Lösung dieser mit alkoholischer Kalilösung, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Ausscheidung eines sehr wenig haltbaren Kalisalzes, und wird gelb.

Bald darauf bekommt die in einer Schale der Luft ausgesetzte Mischung grüne Streifen und Ränder, und nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit dunkelgrasgrün geworden. Weiterhin wird sie wieder braun.

Weniger gut zeigen diese Erscheinungen eine wässerige Lösung der Kaffeegerbsäure, die auf den Kalizusatz durch die Nüancen des Gelbroth hindurch braun wird. Auch andere Salze der Kaffeesäure, namentlich die mehrbasischen, haben in hohem Grade die Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydiren und grün und braun zu werden.

Diese Umwandlung der Kaffeesäure näher zu verfolgen, gebrach es mir diesmal an Material.

Mulder und Vlaanderen geben an, sechs Säuren aus dem Kaffee isolirt zu haben :

Kaffeesäure	$C_{14}H_8O_7$	a Cörulinsäure	$C_{14}H_8O_9$
a Kaffeansäure	$C_{14}H_8O_8$	b Cörulinsäure	$C_{14}H_7O_8$
b Kaffeansäure	$C_{14}H_8O_8$	Kaffeelsäure	$C_{14}H_8O_{14}$.

Ihre in den „Scheikundigen Verhandelingen en Onderzoekingen“ niedergelegte Untersuchung kenne ich nur aus dem Auszuge des Jahresberichtes für Chemie u. s. w. f. 1858, S. 261.

Diese Säuren geben weifse, gelbe, grüne und blaue Bleiniederschläge, und diese allein sind zur Aufstellung der Formeln benutzt worden.

Bei einer Revision dieser Untersuchung mit Berücksichtigung der oben beschriebenen Thatsachen und des von Zwenger und Siebert nachgewiesenen Gehalts der Kaffeebohnen an Chinasäure wird sich die Zahl dieser Verbindungen wahrscheinlich wesentlich verringern.

Versuche über die physiologische Wirkung der Kaffeesäure (und Kaffeegerbsäure) anzustellen, lag vorläufig zu weit von der Aufgabe ab, die ich mir gestellt hatte; allein sie wären ein wissenswerther Beitrag zur Beurtheilung des Kaffee's als Getränk.

Ich habe mich überzeugt, dafs man aus nicht allzu braun gebrannten Bohnen, wie zuletzt auch v. Liebig zur Bereitung des Kaffee's empfiehlt (Centralblatt 1866, 575), noch erhebliche Mengen Kaffeesäure (2 bis 2,5 Gran aus dem Pfund) gewinnen kann.

Den Herren G. Malin und Dr. Barth, die mich in dem analytischen Theil dieser Untersuchung wesentlich unterstützt haben, drücke ich hiermit meinen besten Dank aus.

II. *Ueber die Bestandtheile des Thee's.*

Die Versuche, die ich hier mittheile, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn G. Malin ausgeführt.

Sie ergänzen die früheren Arbeiten von Peligot, Mulder und Rochleder.

Es enthält der Thee diesen Chemikern zufolge aufser den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, Caffeïn, und dem

Körper, dem er sein Arom verdankt, vornehmlich Eichengerbsäure (Mulder) und Boheasäure (Rochleder).

Das Verfahren, diese Säuren zu trennen, besteht nach Rochleder darin, einen heifsen Theeauszug zuerst mit neutralem essigsaurem Blei, und dann die, von dem graubraunen Niederschlag (a.) abfiltrirte lichtgelbe Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei (oder einer ammoniakalisch gemachten Bleizuckerlösung) zu fällen.

Der Niederschlag (b.) ist gelb; er soll die Boheasäure, der erstere die Gerbsäure enthalten.

Diese so dargestellten beiden Bleiverbindungen dienten auch uns zum Ausgangspunkt der Versuche.

Beide wurden unter heifsem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltenen, vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten in ganz gelinder Wärme concentrirt.

Es sei die erste mit A., die zweite mit B. bezeichnet.

A. war stark rothbraun gefärbt und gab beim Stehen einen schwarzbraunen harzigen Absatz, von dem abfiltrirt wurde. Sie enthält in der That reichlich Gerbsäure, und Leimlösung bringt in ihr den bekannten Niederschlag hervor.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde so mit Leim ausgefällt, der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht und dann die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether hinterliefs beim Abdestilliren einen bald krystallisirenden Rückstand. Die Krystalle, sorgfältig gereinigt, erwiesen sich als *Gallussäure.*

Man findet aber auch *Gallussäure*, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn man A. ohne weiteres mit Aether ausschüttelt.

Die Krystalle derselben, die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben, waren durchsetzt mit glashellen, säu-

lenartigen Krystallen eines zweiten Körpers, die zum Theil mit der Pincette mechanisch ausgelesen werden konnten.

Es war nicht schwer, sie als *Oxalsäure* zu erkennen. Eine genaue Trennung wurde durch Absättigung der Lösung des Krystallgemisches mit Kalkwasser vorgenommen. Nachdem die saure Reaction verschwunden war, wurden zu dem sich bläuenden Niederschlag, der dadurch entstand, einige Tropfen Essigsäure gesetzt, wodurch er sich wieder entfärbte und löste, von dem oxalsauren Kalk abfiltrirt und das Filtrat wieder mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliefs die Gallussäure, die nach dem Entfärben mit Thierkohle analysirt wurde.

0,380 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,0369 Wasser.

0,2945 Grm. trockener Substanz gaben 0,534 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

	$C_7H_6O_5$	gefunden
C	49,4	49,4
H	3,5	3,7
$C_7H_6O_5$	—	—
H_2O	9,6	9,4.

Kocht man die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit A. mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt sie (nachdem man von einer kleinen Menge ausgeschiedener harziger Materie abfiltrirt hat) noch einmal in derselben Weise mit Aether, so erhält man neue Mengen Gallussäure und Oxalsäure, diefsmal aber noch vermischt mit Spuren eines dritten Körpers, der in Wasser fast unlöslich, flockig und gelb von Farbe ist und dadurch getrennt werden kann.

In gröfserer Menge ist derselbe in dem Bleisatz b. enthalten und wir kommen sogleich auf ihn zurück.

Die mit Schwefelsäure behandelte, mit Aether ausgezogene Flüssigkeit A. enthält nun vornehmlich noch *Zucker*.

Die Schwefelsäure wurde mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag ab-

filtrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann verdunstet.

Es hinterblieb eine ziemliche Quantität eines honiggelben Syrups, der alle Zuckerreactionen gab und von derselben Beschaffenheit war, wie alle diese aus solchen Behandlungen hervorgehenden amorphen zuckerartigen Substanzen.

Der in einem Theeabsud mit Bleizuckerlösung fallende Niederschlag verdankt also seine Entstehung im Wesentlichen der Gerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure.

Die aus der Zersetzung des gelben Bleiniederschlags b. mit Schwefelwasserstoff hervorgegangene Flüssigkeit B. wurde nun auch zunächst mit Aether mehrmals ausgezogen.

Der Erfolg war derselbe wie bei der Flüssigkeit A.

Der Aether hinterliefs Gallussäure, Oxalsäure und Spuren jenes vorhin erwähnten gelben flockigen Körpers.

Die Menge der ersteren beiden Säuren war nur noch beträchtlicher. Im Ganzen erhielten wir nach diesem Verfahren aus 6 Pfund schwarzem Thee etwa 3 Grm. reine Gallussäure, die nicht als Gerbsäurebestandtheil, sondern frei vorhanden war.

Nach dieser vorläufigen Behandlung mit Aether wurde nun B. mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht und nach dem Auskühlen neuerdings mit Aether ausgeschüttelt.

Nunmehr hinterliefs der ätherische Auszug einen gelben syrupösen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand.

Mit warmem Wasser zusammengebracht schieden sich reichlich citronengelbe Flocken aus, die leicht als dieselbe Substanz zu erkennen waren, welche A. nur in sehr kleiner Menge geliefert hatte.

Sie lösten sich in Wasser fast gar nicht und konnten auf einem Filter ausgewaschen werden.

In der abgelaufenen Flüssigkeit fand sich wie früher etwas Gallussäure.

Der gelbe Körper seines Theils liefs sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und bestand nach dieser Reinigung aus mikroscopischen Nädelchen.

Er war nichts anderes als *Quercetin*.

Es genügt zu sagen, dafs alle seine Reactionen sorgfältigst mit denen des Quercetins verglichen wurden und danach an seiner Identität mit diesem kein Zweifel blieb.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab :

0,2437 Grm. Substanz gaben 0,540 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

	$C_{27}H_{18}O_{12}$	gefunden
C	60,7	60,4
H	3,4.	3,6.

Dem Quercetin verdankt die Bleifällung b. ihre gelbe Farbe und aus seinem Vorkommen unter den Theebestandtheilen erklärt es sich, dafs, wenn man B. zum Extract eindampft und dann mit schmelzendem Kali oxydirt, man etwas *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* erhält.

Das Quercetin kann übrigens nur zum kleinsten Theil im Thee als solches enthalten sein, sonst hätte es sich aus B. schon beim Ausziehen mit Aether in gröfserer Menge gewinnen lassen müssen.

Dafs es aber dort nur spurenweise, seiner Hauptmenge nach dagegen erst erhalten wurde, nachdem B. mit Schwefelsäure gekocht war, beweist, dafs es als eine Verbindung, wahrscheinlich als Quercitrin vorhanden ist.

Aus der mit Schwefelsäure und Aether behandelten Flüssigkeit wurde noch nach der bei A. angegebenen Weise eine nicht unbeträchtliche Menge einer amorphen zuckerartigen Substanz von derselben Beschaffenheit wie die frühere dargestellt.

Das Bleisalz b. diente Rochleder zur Abscheidung seiner *Boheasäure* *).

Da jedoch nach den eben dargelegten Erfahrungen dieses Bleisalz ein Gemisch ist von gallussauren, gerbsauren, oxalsauren und Quercitrinverbindungen des Blei's, so erscheint die Darstellungsart der Boheasäure für die Gewinnung einer reinen Verbindung nicht ausreichend.

Eine partielle Fällung von B., die vorgenommen wurde, lieferte drei Bleiniederschläge, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt Flüssigkeiten gaben, welche zu amorphen Massen eintrockneten.

Jede derselben aber liefs sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und kleine Mengen der genannten krystallisirten Körper zerlegen, die durch Aether ausziehbar waren.

Ueber die Basicität der Gallussäure.

In den von einander ableitbaren Reihen :

$C_9H_7O \cdot HO$	Zimmtsäure	$C_7H_5O \cdot HO$	Benzoësäure
$C_9H_6O \cdot (HO)_2$	Cumarsäure	$C_7H_4O \cdot (HO)_2$	Salicylsäure
$C_9H_5O \cdot (HO)_3$	Kaffeesäure	$C_7H_3O \cdot (HO)_3$	Protocatechusäure
$C_9H_4O \cdot (HO)_4$	?	$C_7H_2O \cdot (HO)_4$	Gallussäure

mufs die Basicität der correspondirenden Glieder gleich grofs sein : sie richtet sich nach der in den Formeln angenommenen Menge HO.

Die zweite Reihe hat schon Strecker unter einen ähnlichen Gesichtspunkt gebracht, ohne jedoch die Folgerung zu ziehen, dafs die Protocatechusäure dreibasisch, die Gallussäure vierbasisch ist.

---

*) Vgl. diese Annalen LXIII, 202.

In seiner Abhandlung über die Spaltung der Piperinsäure durch Kalihydrat *) sagt er :

„Die Protocatechusäure läfst sich noch in einer anderen Weise mit bekannten Säuren vergleichen, nämlich mit solchen, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-äquivalenten enthalten :

Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$	(einbasisch)
Salicylsäure	$C_{14}H_6O_6$	(zweibasisch)
Protocatechusäure	$C_{14}H_6O_8$	(zweibasisch)
Gallussäure	$C_{14}H_6O_{10}$	(dreibasisch).

„Man sieht hier deutlich, wie mit der Menge des Sauerstoffs in der Verbindung auch die Anzahl der durch Metalle vertretbaren Wasserstoffäquivalente zunimmt."

Die Protocatechusäure kann nun nach dem, was Dr. Barth in der folgenden Abhandlung darüber mittheilt, nicht länger als zweibasisch betrachtet werden, und was die Gallussäure betrifft, so läfst sich zeigen, dafs man schon mehrere vierbasische Salze derselben kennt, denen ich noch eines, das *vierbasische Baryumsalz*, hinzufügen kann.

Es entsteht, wenn man die durch Absättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhaltene Lösung des sauren Salzes mit klarem Barytwasser versetzt.

Der weifse, sehr rasch dunkelblau werdende Niederschlag ist schon von Pelouze beobachtet, aber wegen seiner grofsen Zersetzlichkeit nicht analysirt worden.

Unter besonderen Vorsichtsmafsregeln läfst sich jedoch die Verbindung rein genug erhalten, um ihre Zusammensetzung ermitteln zu können.

Ich brachte die Lösung des vorigen Salzes in einen Ballon mit drei Tubulaturen; durch die erste seitliche Tubulatur führte ich Wasserstoffgas ein, welches die Luft ver-

*) Diese Annalen CXVIII, 288.

drängte, und aufserdem ging durch sie eine Röhre, welche mit einem Gefäfs verbunden war, aus dem man destillirtes ausgekochtes Wasser in den Ballon fliefsen lassen konnte.

Durch die zweite obere Tubulatur ging ein Abzugsrohr für das Gas und zugleich die Spitze einer Hahnburette, die das Barytwasser enthielt.

In der dritten, der ersten entgegenstehenden Tubulatur, war ein Heberrohr befestigt, welches das Waschwasser abführte. — Alle diese Theile des Apparats waren mit Hähnen verschliefsbar. Nachdem nun die Luft völlig verdrängt war, wurde das Barytwasser zugelassen und der weifse Niederschlag, der sich ziemlich gut absetzt, ausgewaschen. Die überstehende Flüssigkeit konnte durch den Heber abgezogen werden und als das letzte Waschwasser durch tieferes Einsenken des Hebers möglichst entfernt war, wurde der ganze Brei so schnell als möglich in eine Schale unter die bereit gehaltene Glocke der Luftpumpe gebracht und über Schwefelsäure ausgetrocknet.

Die oberste Schichte war zwar blau gefärbt, konnte aber, nachdem das Ganze trocken war, von der unteren grauweifsen mechanisch abgetrennt werden.

Im trockenen Zustand ist die Verbindung nicht weiter veränderlich.

Herr Malin hat sie mit folgendem Resultat analysirt:

0,358 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,060 Wasser.

0,299 Grm. trockener Substanz gaben 0,200 Kohlensäure und 0,023 Wasser.

0,325 Grm. trockener Substanz gaben 0,344 schwefelsauren Baryt.

	$C_7H_2Ba_2O_5$	gefunden
C	19,1	18,3
H	0,5	0,8
Ba	62,3	62,2
$C_7H_2Ba_2O_5$	—	—
$5\,H_2O$	17,0	16,7.

Von einer dieser Baryumverbindung entsprechenden Zusammensetzung ist ein *krystallisirtes vierbasisches Bleisalz*, welches entsteht, wenn man wässerige Gallussäure in überschüssige kochende Bleizuckerlösung tropft.

v. Liebig, Büchner und Strecker haben dasselbe untersucht, und v. Liebig hat dafür die Formel $C_7H_2Pb_2O_5$ berechnet *).

Ein von Büchner dargestelltes und analysirtes *Zinksalz*, welches bei Gmelin **) die Formel $C_{14}H_4Zn_2O_{10} + 2\,ZnO$, bei Kolbe ***) ZnO, $C_{14}(H_2Zn_3)O_9 + 2\,HO$ hat, läfst sich ohne Zweifel mit demselben Recht als $C_7H_2Zn_2O_5$ betrachten (bei 100° getrocknet). Es entsteht gleich dem Bleisalz aus Gallussäure und einer Lösung von essigsaurem Zink.

Dasselbe gilt von der mit Zinnchlorür dargestellten *Zinnverbindung* von Büchner (bei Gmelin $C_{14}H_4Sn_2O_{10} + 2SnO$), welche man besser als $C_7H_2\overset{IV}{Sn}O_5 + H_2O$ bezeichnen würde.

Eben so ist dann auch die *Kobaltverbindung* Büchner's, die Gmelin †) „überbasisch" nennt und der er die Formel $3\,C_{14}H_3Co_3O_{10} . CoO + 11\,aq.$ giebt, wahrscheinlich ein nicht ganz reines vierbasisches Kobaltsalz gewesen.

Endlich kann man diesen Salzen auch wohl noch die *Tetraacetylgallussäure* von Nachbaur ††) $C_7H_2(C_2H_3O)_4O_5$ an die Seite stellen.

Diese Verbindungen dürften genügen, um die Gallussäure in demselben Sinne eine vierbasische Säure zu nennen,

*) Handbuch VI, 321.

**) Daselbst VI, 320.

***) Lehrbuch II, 295.

†) Handbuch VI, 322.

††) Sitzungsber. der Wiener Academie 1857, Aprilheft.

wie man die Weinsäure als vierbasisch, die Citronensäure als fünfbasisch bezeichnet *).

Allein man hat bekanntlich neuerdings den Begriff der Basicität etwas eingeschränkt und unterscheidet je nach der verschiedenen Stellung, in der man sich die Wasserstoffatome in der Verbindung denkt, zwischen „Basicität" und „Atomicität".

Nach dieser Unterscheidung würde die Gallussäure einbasisch und vieratomig sein, und Kolbe erklärt sie ausdrücklich für eine einbasische Säure **).

Seine Formel, die mit der zuletzt von Kekulé in dessen geistvollen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen" ***) aufgestellten fast ganz überein kommt, sucht dieses Verhältnifs zu veranschaulichen :

$$\underbrace{HO \cdot C_{12}\left|\begin{matrix}H_2\\(HO_2)_3\end{matrix}\right|[C_2O_2]O}_{\text{nach Kolbe}} \qquad \underbrace{C_6H_2(OH)_3CO_2H}_{\text{nach Kekulé.}}$$

Die Basicität ist in diesen Formeln durch das Wasserstoffatom bezeichnet, welches sich Kolbe mit O, Kekulé mit CO_2 verbunden denkt.

Nach keiner dieser rationellen Formeln aber lassen sich die vierbasischen Verbindungen ausdrücken, wenn man den mehratomigen Metallen die Symbole beläfst, die ihrem Atomwerth entsprechen ($\ddot{B}a$, $\ddot{P}b$, $\overset{IV}{S}n$ . . .), und schon aus diesem Grunde möchte es zweckmäfsiger sein, die Gallussäure $C_6H_2 \cdot CO \cdot (HO)_4$ zu schreiben.

Man hat dann folgende Gruppen der gallussauren Salze †) :

---

*) Vgl. auch Schiff, Zeitschrift für Chemie 1863, S. 264.

**) Lehrbuch II, 292.

***) Diese Annalen CXXXVII, 149.

†) Nach deren Zusammenstellung bei Gmelin VI, 316. Die Namen sind die dort gebrauchten; das durch Trocknen entfernbare Wasser ist weggelassen.

Einbasische	*Zweibasische*	*Dreibasische*	*Vierbasische*
$C_6H_2.CO.\left.\begin{matrix}NH_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_4$ Saures galluss. Ammonium.	$C_6H_2.CO.\left.\begin{matrix}\ddot{M}g\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Halbbas.-galluss. Bittererde.	$C_6H_2.CO.\left.\begin{matrix}\ddot{B}i\\H\end{matrix}\right\}O_4$ Galluss. Wismuthoxyd *).	$C_6H_2.CO.\ddot{B}a_2\}O_4$ Vierbas.-galluss. Baryum.
$C_6H_2.CO.\left.\begin{matrix}Na\\H_3\end{matrix}\right\}O_4$ Galluss. Natron.	$C_6H_2.CO.\left.\begin{matrix}\dot{P}b\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Halbbas.-galluss. Bleioxyd.		$C_6H_2.CO.\dot{P}b_2\}O_4$ Basisch-galluss. Bleioxyd.
	$C_6H_2.CO.\left.\begin{matrix}\ddot{C}o\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Halbbas.-galluss. Kobaltoxydul.		$C_6H_2.CO.\ddot{Z}n_2\}O_4$ Galluss. Zinkoxyd.
			$C_6H_2.CO.\ddot{C}o_2\}O_4$ Ueberbasisch-galluss. Kobaltoxydul (?).
			$C_6H_2.CO.\overset{IV}{S}n\}O_4$ Galluss. Zinnoxydul.

Mit den sogenannten Erdmetallen giebt die Gallussäure Salze, die man als „saure“ oder Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2.CO.\left.\begin{matrix}\ddot{M}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\\C_6H_2.CO.H_4O_4\end{matrix}\right\}$$

auffassen kann, worin $\ddot{M}$ ersetzt ist durch $\ddot{B}a$, $\ddot{S}r$, $\ddot{C}a$.

Eine ähnliche Verbindung ist auch das gallussaure Kali von der Formel :

$$\left.\begin{matrix}2\left(C_6H_2.CO.\left.\begin{matrix}K\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\right)\\C_6H_2.CO.H_4O_4\end{matrix}\right\}$$

*) Bei Gmelin $= C_{14}H_5O_9.BiO_3 + 7$ aq. Der Formel liegt nur eine Wismuthoxydbestimmung zu Grunde (Bley fand 51,4 pC.), welche auch $C_{14}H_3BiO_{10} + 9$ aq. zuläßt.

Ferner sind noch einige basische Doppelsalze gekannt, wie :

$C_6H_2 . C\Theta . \ddot{N}i_2\}\Theta_4$	$C_6H_2 . C\Theta . \ddot{M}g_2\}\Theta_4$	$C_6H_2 . C\Theta . \ddot{M}g_2\}\Theta_4$
$2\left(C_6H_2 . C\Theta . \frac{\ddot{N}i}{H_2}\}\Theta_4\right)$	$C_6H_2 . C\Theta . \frac{\ddot{M}g}{H_2}\}\Theta_4$	$2\left(C_6H_2 . C\Theta . \frac{\ddot{M}g}{H_2}\}\Theta_4\right)$
Basisch-galluss. Nickeloxydul.	Drittel-galluss. Bittererde.	Salz c. bei Gmelin.

Man kann die nach sehr wohlerwogenen Gründen getroffene Unterscheidung von Basicität und Atomicität der Säuren völlig anerkennen, doch aber einwenden, dafs man häufig auf ein Moment einen zu grofsen Werth legt, welches man zur Beurtheilung dieses Verhältnisses zu Hülfe nimmt, indem man sagt, dafs sich die die „Basicität" bestimmenden Wasserstoffatome mit gröfserer „Leichtigkeit" durch Metalle ersetzen lassen, als die anderen, welche mit den ersteren zusammen die „Atomicität" repräsentiren.

Gewifs ist das bei vielen Säuren der Fall, bei eben so vielen aber nicht. Für diese Leichtigkeit oder Schwierigkeit fehlt Mafs und Grenze, denn eine Menge mehrbasischer Salze einbasischer und mehratomiger Säuren bilden sich gerade so leicht als die einbasischen : die Gallussäure ist statt vieler ein Beispiel dafür.

Mit kohlensauren Salzen der Metalle abgesättigt, giebt sie mehrere einbasische oder saure Salze, mit essigsaurem Blei, essigsaurem Zink, mit Zinnchlorür entstehen vierbasische durch blofses Zusammenbringen der Lösungen.

Die Schwierigkeit ist nicht gröfser als etwa bei den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure, die man doch allgemein als eine drei*basische* Säure betrachtet.

Aus dieser Definition ist dann die Bezeichnung der „normalen" Salze mehratomiger Säuren hervorgegangen, die, wenn sie sagen soll, dafs alle anderen Salze im Gegensatz dazu „abnorme" sind, gewifs nicht richtig ist.

So nennt auch Kekulé *) z. B. die einbasischen Salze der Milchsäure „normale“. Dafs er aber für die anderen nicht das Wort „abnorme“ gebraucht, sondern sie vorsichtiger als „Salze mit zwei Atomen Metall“ beschreibt, spricht nicht für die Sicherheit der zu Grunde liegenden Ansicht.

In ganz entgegengesetztem Sinne führt dagegen Rammelsberg **) die dreibasischen Salze der Phosphorsäure als „normale“ auf, und Kolbe ***), von einem ähnlichen Gesichtspunkt ausgehend, unterscheidet „Metallsalze“ und „Metalloxydsalze“ der Gallussäure.

Er nennt „gallussauren Kalk“ die Verbindung $CaO . C_{14}H_5O_9$; dagegen „magnesiumgallussaure Magnesia“ das von ihm durch $MgO . C_{14}(H_4Mg)O_9$ ausgedrückte Salz. Die eigentliche gallussaure Magnesia, so wie das gallussaure Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul u. s. w. sind nach ihm noch gar nicht dargestellt.

Bei so abweichenden Ansichten über ein im Grunde doch sehr einfaches Verhältnifs wäre es wünschenswerth, eine Bezeichnungsweise einzuführen, die nur die Thatsache der Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle in solchen und ähnlichen Verbindungen wiedergiebt und die Hypothesen über die rationelle Constitution derselben ganz unberücksichtigt läfst.

Die von Rammelsberg †) gebrauchten Ausdrücke: mono-, di-, tri-... polyhydrische Verbindungen (Säuren, Basen, Alkohole...) scheinen mir für diesen Zweck am Besten gewählt zu sein.

---

*) Lehrbuch I, 749.

**) Grundrifs der unorg. Chemie. Berlin 1867. S. 93.

***) Lehrbuch II, 294.

†) a. a. O. S. 23.

Ueber die Protocatechusäure;

von *L. Barth.*

Durch die im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich vornehmlich die Frage zu beantworten gesucht, ob die Protocatechusäure eine zwei- oder dreibasische Säure ist und ob sich ihre Beziehung zur Gallussäure auch durch eine künstliche Ueberführung in diese beweisen läfst.

Was den ersteren Punkt betrifft, so erinnere ich daran, dafs Strecker schon das dreibasische Bleisalz der Protocatechusäure dargestellt und untersucht hat (diese Annalen CXVIII, 284). Es ist nach seiner Analyse bei 100° getrocknet $C_{14}H_3Pb_3O_{10}$ und verliert bei 130° getrocknet ein Aequivalent Wasser (HO). Wahrscheinlich würde es bei noch höherer Temperatur unter Verlust eines Moleculs Wasser in das wasserfreie Salz $C_{14}H_3Pb_3O_8$ übergehen.

Von analoger Zusammensetzung ist das *basische Baryumsalz*, welches ich durch Vermischen einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes mit gesättigtem Barytwasser erhalten habe. In einem gut verschlossenen Gefäfs sich selbst überlassen, setzte sich dasselbe nach einigem Stehen in krustenförmig verwachsenen Warzen an, die zerrieben mit kaltem Wasser abgewaschen wurden. Es enthielt bei 130° getrocknet 57,1 pC. Baryum, entsprechend der Formel $C_{14}H_3Ba_3O_8 = \dot{C}_{14}H_6Ba_3\dot{O}_8$, welche 57,7 pC. verlangt.

(0,3083 Grm. Substanz gaben 0,2990 schwefelsaures Baryum.)

Um die Protocatechusäure in Gallussäure überzuführen, habe ich zuerst die *Bromprotocatechusäure* dargestellt. Sie ist leicht durch blofses Zusammenreiben der Säure mit Brom zu erhalten. Die Masse nimmt Anfangs eine halbflüssige Form an, und unter Entwickelung grofser Mengen von Bromwasserstoff wird sie bei fortgesetztem Reiben zu einem

backenden Pulver. Verjagt man dann im Wasserbade den Rest des Bromwasserstoffs und löst in heifsem Wasser, so krystallisirt ziemlich schnell das neue Product in Gruppen feiner rhombischer Nadeln.

Sie sind wasserfrei und gaben den von der Formel $C_7H_5BrO_4$ verlangten Gehalt an Brom.

0,3317 Grm. Substanz gaben 0,2642 Bromsilber = 33,9 pC. Brom, berechnet 34,3 pC.

Nach der Gleichung $C_7H_5BrO_4 + KHO = C_7H_6O_5 + KBr$ sollte sich nun aus Bromprotocatechusäure Gallussäure bilden, und in der That habe ich dadurch, dafs ich einen Theil derselben mit einer sehr concentrirten Lösung von 4 Theilen Aetzkali in einer Silberschale bis zur breiigen Consistenz eindampfte, dann das Ganze in Wasser löste, mit Schwefelsäure übersättigte und mit Aether ausschüttelte, nach dem Verdunsten des Aethers eine noch stark gefärbte Krystallmasse erhalten, die mit Thierkohle entfärbt die Form feiner Nadeln des rhombischen Systems annahm.

Ein Vergleich der qualitativen Reactionen und der Krystallform mit denen der Gallussäure liefs eine Identität vermuthen, welche die Analyse in so weit bestätigte, als sich die erhaltenen Zahlen denen von der Formel der Gallussäure geforderten näherten.

0,3056 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 110° 0,0299 Wasser.

0,2757 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,4860 Kohlensäure und 0,0798 Wasser.

	$C_7H_6O_5$	gefunden
C	49,4	48,1
H	3,5	3,2

	$C_7H_6O_5 + H_2O$	gefunden
H_2O	9,6	9,8.

Bei seinen wichtigen Versuchen, die Gallussäure aus der Bijodsalicylsäure darzustellen, fand Lautemann für sein Product auch nur annähernde Zahlen, dieselben beinahe,

die ich gefunden habe *). Ich habe keinen Zweifel, dafs mein Versuch Gallussäure geliefert hat; allein es gelang mir nicht, durch blofses Umkrystallisiren der ohnehin geringen Menge Substanz eine Verunreinigung zu entfernen, die das Resultat der Analyse beeinträchtigt haben mufste.

Bei der Sublimation erhielt ich eine, wenn auch nicht zur Analyse, so doch zu allen qualitativen Versuchen ausreichende Menge einer krystallisirten Substanz, die vollständig das Verhalten der Pyrogallussäure zeigte.

So derivirt denn in letzter Linie die Gallussäure von der Salicylsäure sowohl, als auch von der isomeren Paraoxybenzoësäure.

Da aber die Zwischenglieder: die Oxysalicylsäure und die Protocatechusäure, nur isomer, nicht aber identisch sind, so hat es etwas Befremdendes, dafs sich die Endglieder wieder vollständig gleichen:

Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	Paraoxybenzoësäure
Oxysalicylsäure	$C_7H_6O_4$	Protocatechusäure
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	Gallussäure.

Es kann übrigens sein, dafs dennoch im ersten Momente aus der Bijodsalicylsäure und der Bromprotocatechusäure nur isomere Verbindungen entstehen, diese aber durch die Einwirkung des Alkali's in einander übergehen.

Lautemann hält einen solchen Uebergang auch von der Oxysalicylsäure zur Carbohydrochinonsäure und von dem Hydrochinon zur Oxyphensäure für möglich **). Ueber die Identität oder Verschiedenheit der Carbohydrochinonsäure und der Protocatechusäure sind die Meinungen noch nicht geeinigt.

Ich kann jedoch anführen, dafs Carbohydrochinonsäure, die durch Schmelzen der Chinasäure mit Aetzkali ***) ge-

* Diese Annalen CXX, 329.

**) Daselbst CXX, 316.

***) Vgl. Gräbe's Untersuchungen, diese Annalen CXXXVIII, 208.

wonnen war, sich nach Reactionen, Schmelzpunkt und Krystallform in Nichts von Protocatechusäure unterscheidet, zu deren Bereitung einmal Piperinsäure, ein anderesmal Nelkenöl gedient hatte.

Es verlief ferner die Reaction des Jodwasserstoffs auf Protocatechusäure im zugeschmolzenen Rohr bei 140° unter Bildung desselben Products, welches Gräbe *) aus der Carbohydrochinonsäure beim Erhitzen derselben mit Mineralsäuren erhalten hat.

Neben viel Kohlensäure war ein durch Aether ausziehbares, durch Destillation für sich rectificirbares, krystallinisch erstarrendes Oel von dem C- und H gehalte, welcher der Formel $C_6H_6O_2$ entspricht, entstanden, welches nach Schmelzpunkt und Eisenreaction ein Gemisch von Hydrochinon und Oxyphensäure gewesen sein mufste.

0,2625 Grm. Substanz gaben 0,6276 Kohlensäure nnd 0,1323 Wasser.

	$C_6H_6O_2$	gefunden
C	65,5	65,2
H	5,5	5,6.

Ueber die Bromderivate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure;

von *H. Hlasiwetz.*

Die genannten drei Säuren bromiren sich gleich der Protocatechusäure sehr schnell und leicht durch einfaches Zusammenreiben mit Brom in einer Reibschale. Nachdem man einen kleinen Ueberschufs an Brom hinzugebracht hat,

*) Diese Annalen CXXXIX, 145.

erwärmt man die Schale auf dem Wasserbade, und hat, nachdem alles Flüchtige verjagt ist, etwas gefärbte, zu Pulver zerreibliche Massen, die blofs umkrystallisirt zu werden brauchen, um völlig rein zu sein.

Hierzu genügt bei der Bromgallussäure und Brompyrogallussäure siedendes Wasser, für die Bromoxyphensäure mufs verdünnter Alkohol angewendet werden.

Die *Bromgallussäure*, $C_7H_4Br_2O_5$, schiefst in monoklinoëdrischen Krystallen von den beim Gyps oft beobachteten Formen an. Sie haben einen Stich in's Bräunliche und lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht. Die Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid prächtig violettblau, mit Ammoniak feuerroth, später braun.

Mit Barytwasser entsteht ein Niederschlag, der sich beim Schütteln schön indigblau färbt.

Bei einem Versuche, die Bromgallussäure durch Kali in eine Oxysäure überzuführen, erhielt ich in Folge jener sonderbaren Rücksubstitution des Broms durch Wasserstoff, die Lautemann auch bei der Dijodsalicylsäure beobachtet hat *), wieder eine gewisse Menge Gallussäure, und es mufs darum die Reaction unter anderen Bedingungen wiederholt werden.

Brompyrogallussäure, $C_6H_3Br_3O_3$, bildet glänzende flache Nadeln des rhombischen Systems, von lichter Lederfarbe, die sich etwas schwerer als die Bromgallussäure aber doch vollständig in heifsem Wasser lösen und sofort wieder beim Auskühlen anschiefsen. Ihre Reactionen gegen die genannten Reagentien sind fast genau dieselben, wie die der vorigen Verbindung. Die Brompyrogallussäure enthält dieselbe Menge Brom wie das Bromphloroglucin, und ich beabsichtige eine Reihe vergleichender Versuche über die Zersetzungen der beiden isomeren Körper vorzunehmen.

*) Diese Annalen CXX, 319.

Die *Bromoxyphensäure* ist $C_6H_2Br_4O_2$. — Sie ist in Wasser unlöslich, aus verdünntem Weingeist sehr krystallisationsfähig und erscheint in licht röthlich-bräunlichen Nadeln des rhombischen Systems. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung; mit Aetzkali wird sie goldgelb, mit Barytwasser entsteht eine gelbliche gelatinöse Fällung. Aus der Einwirkung des Kali's auf die Bromoxyphensäure wäre eine Säure von der Formel der Aconitsäure $C_6H_6O_6$ zu erwarten gewesen.

Wahrscheinlich in Folge einer tiefer greifenden Spaltung erhielt ich jedoch Essigsäure und Oxalsäure.

Ich hoffe diese vorläufige Mittheilung bald vervollständigen zu können.

Innsbruck, Weihnachten 1866.

Ueber die Einwirkung der Hitze auf das Benzin und auf analoge Kohlenwasserstoffe;

von *M. Berthelot.*

Erster Theil *).

Ich habe es unternommen, die Einwirkung der Hitze auf die Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. Ich habe bereits meine Versuche bezüglich der directen Vereinigung des freien Wasserstoffs mit Kohlenwasserstoffen, bezüglich der Vereinigung der Kohlenwasserstoffe unter einander, endlich bezüglich der polymeren Umwandlung der Kohlenwasserstoffe mitgetheilt; und ich habe Typen für jede dieser allgemeinen

*) Compt. rend. LXIII, 788.

Reactionen und für die Reactionen im entgegengesetzten Sinne gegeben. Ich will jetzt neue Resultate kennen lehren, welche bei hoher Temperatur vor sich gehende Reactionen betreffen, die auf der gleichzeitigen Wirkung von zwei der eben erwähnten Mechanismen beruhen: nämlich auf der Condensation eines Kohlenwasserstoffs unter Verlust von Wasserstoff und auf der Vereinigung von Kohlenwasserstoffen unter Verlust von Wasserstoff, welche Erscheinungen vergleichbar sind der Substitution eines Kohlenwasserstoffs an die Stelle von Wasserstoff in einem anderen Kohlenwasserstoff. Das Benzin und die derselben Familie angehörenden Körper: das Toluen, das Xylen, das Cumolen, des Styrolen und das Phenyl bieten bemerkenswerthe Beispiele solcher Metamorphosen.

I) *Benzin* $C_{12}H_6$. — Wird das Benzin durch eine bis zum lebhaften Rothglühen erhitzte Porcellanröhre geleitet, so zersetzt es sich theilweise, unter Bildung mehrerer bestimmter Kohlenwasserstoffe, die zu dem Benzin in sehr einfachen Beziehungen stehen.

Das Hauptproduct ist ein schöner krystallisirter Körper, das *Phenyl* $(C_{12}H_5)_2 = C_{24}H_{10}$ $(2C_{12}H_6 = C_{24}H_{10} + H_2)$; es bildet sich, indem ein Theil des Wasserstoffs im Benzin $C_{12}H_4(H_2)$ durch ein gleiches Volum von dem Benzin selbst ersetzt wird, so dafs $C_{12}H_4(C_{12}H_6)$ entsteht. Bekanntlich ist das Phenyl bereits durch Fittig, mittelst gebromten Benzins und Natriums, erhalten worden. Die neue Bildungsweise des Benzins giebt ein vortheilhafteres Verfahren ab, es darzustellen. Sie zeigt zugleich, dafs die bei hoher Temperatur statt habenden Reactionen so glatt vor sich gehen können, wie die auf wechselseitigen Zersetzungen beruhenden. Ich habe die Identität der beiden Phenyle durch eine eingehende Vergleichung ihrer Eigenschaften festgestellt: des Schmelzpunktes (70°), des Siedepunktes (250°), der ganz characte-

ristischen Krystallisation, des ebenso characteristischen Nitro-Derivates, u. s. w. Ich will namentlich das plötzliche Krystallisiren einer übersättigten alkoholischen Lösung des in der Glühhitze dargestellten Phenyls bei Berührung mit einem Krystalle des anderen Phenyls, und umgekehrt, hervorheben; es ist diefs die Anwendung eines delicaten und sicheren Verfahrens zur Feststellung der Identität zweier Körper.

Es findet sich unter den Producten der Einwirkung der Glühhitze auf das Benzin kein Körper, dessen Flüchtigkeit zwischen der des unverändert gebliebenen Benzins und der des aus dem Benzin entstandenen Phenyls läge. Oberhalb 360° destillirt ein anderer wachsartiger, gelblicher, undeutlich krystallisirender, in Alkohol sehr wenig löslicher Kohlenwasserstoff über, welchen ich als identisch mit dem bisher ungenügend bekannten, als *Chrysen* bezeichneten Kohlenwasserstoff erkannt habe. Ich gebe ihm die Formel $C_{36}H_{12}$ ($3\,C_{12}H_6 = C_{36}H_{12} + 3\,H_2$). Er ist $(C_{12}H_4)_3$, ein Polymeres zu dem unbekannten Kohlenwasserstoff $C_{12}H_4$.

Nach dem Chrysen kommt ein orangefarbener, harzartiger, dem Colophonium ähnlicher fester Kohlenwasserstoff, welcher in Alkohol zwar fast unlöslich ist aber ihn doch fluorescirend macht, und welcher mit Pikrinsäure eine wenig lösliche und ganz eigenthümliche Verbindung bildet. Dann bleibt in der, nun zum Rothglühen erhitzten Retorte ein letzter flüssiger Kohlenwasserstoff, welcher sich noch nicht verflüchtigt und bei dem Erkalten zu einem schwarzen, zerbrechlichen und spröden Bitumen erstarrt, welches in den Lösungsmitteln fast unlöslich ist. — Diese verschiedenen Kohlenwasserstoffe entstehen durch die Condensation einer wachsenden Anzahl von Benzin-Moleculen unter Austreten von Wasserstoff; dafs sich ihre Entstehungsweise so bestimmt angeben läfst und sie immer reicher an Kohlenstoff werden, verleiht ihnen vorzugsweise Interesse.

Naphtalin und Anthracen finden sich nicht, selbst nicht in kleinen Mengen, unter den unter dem Einfluſs hoher Temperatur und unter den Bedingungen, unter welchen ich operirte, aus dem Benzin entstehenden Umwandlungsproducten. Es ist dieſs eine sehr wichtige Thatsache, auf welche ich bald zurückkommen werde; denn das Naphtalin und das Anthracen bilden sich im Gegentheil in beträchtlicher Menge aus gewissen Homologen des Benzins.

II) *Toluen* $C_{14}H_8$. — Das Toluen ist das einfachste unter den Homologen des Benzins. Durch eine rothglühende Röhre geleitet wird es theilweise zersetzt. Das Einwirkungsproduct ergab, methodischen Rectificationen unterworfen:

1) *Benzin* $C_{12}H_6$ in sehr erheblicher Menge.

2) Unverändertes *Toluen*, in viel gröſserer Menge, auf welches, ohne daſs ein intermediärer Körper aufträte, folgt

3) *Naphtalin* $C_{20}H_8$ in erheblicher Menge.

4) Ich habe dann eine kleine Menge eines krystallisirten, gegen 270° flüchtigen Kohlenwasserstoffs abgeschieden, welcher, wenn man ihn in einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure auflöst, keine Verbindung mit derselben bildet *), und eine gröſsere Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffs (*Benzyl* $(C_{14}H_7)_2$ oder ein Isomeres?).

5) Der Siedepunkt steigt dann über 360°, und es geht nun in reichlicher Menge ein undeutlich krystallisirender Kohlenwasserstoff über, welchem ein flüssiger beigemischt ist. Nach dem Auspressen und Reinigen wurde der erstere als identisch mit dem *Anthracen* $(C_{14}H_5)_2$ oder $C_{28}H_{10}$ befunden; ich habe namentlich den Schmelzpunkt, 205°, die Krystallisation, die von Fritzsche beschriebene schöne rubin-

*) Das Phenyl bildet auch keine Verbindung mit der Pikrinsäure, wodurch es sich von dem Naphtalin unterscheidet.

rothe Pikrinsäure-Verbindung u. a. für ihn nachgewiesen. Nach dem Anthracen kommen verschiedene Kohlenwasserstoffe, welche dem Chrysen und den letzten Derivaten des Benzins analog sind.

Diefs sind die Thatsachen; suchen wir nun, welche Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Kohlenwasserstoffen und dem Toluen, aus welchem sie sich bildeten, bestehen.

1) Das Benzyl $(C_{14}H_7)_2$ leitet sich von dem Toluen durch dieselbe Beziehung ab, welche zwischen dem Phenyl und dem Benzin besteht: $2\,C_{14}H_8 = C_{28}H_{14} + H_2$.

2) Das Anthracen leitet sich gleichfalls von dem Toluen durch Condensation und Austreten von Wasserstoff ab: $2\,C_{14}H_8 = C_{28}H_{10} + 3\,H_2$. Beachtet man, dafs sich, nach Fittig's Versuchen, das Toluen von dem Benzin durch eine Substitution von Sumpfgas ableitet, was ich in folgender Weise ausdrücke:

Benzin: $C_{12}H_4(H_2)$; Toluen: $C_{12}H_4(C_2H_4)$,

so läfst sich leicht erkennen, dafs das Anthracen aus der Vereinigung des Restes aus dem Benzin, $C_{12}H_4$, mit dem Rest aus dem Sumpfgas, C_2H, resultirt; es entspricht also der rationellen Formel: $[C_{12}H_4(C_2H)]_2$, d. h. $C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)]$. Die Nothwendigkeit, dafs für die Bildung des Anthracens ein Rest aus dem Sumpfgas vorhanden sein müsse, erklärt, weshalb dieser Kohlenwasserstoff nicht bei der Zersetzung des reinen Benzins entsteht.

3) Die Bildung des Benzins aus dem Toluen erfolgt gemäfs den allgemeinen Analogien, nach welchen ein Körper bei der Zersetzung durch Hitze oder Oxydation die niedrigeren Glieder der homologen Reihe, in welche er gehört, bildet. Aber es bleibt zu erklären, was aus dem Sumpfgas-Rest wird, welcher bei dieser Bildung von Benzin eliminirt wird.

Ich werde zeigen, dafs bei meinen Versuchen dieser Rest in dem Naphtalin auftritt.

Die Bildung des Naphtalins auf Kosten des Toluens steht nämlich mit der des Benzins in gegenseitiger Beziehung:

$$4\,C_{14}H_8 = 3\,C_{12}H_6 + C_{20}H_8 + 3\,H_2.$$

Das Benzin gab übrigens, zum Rothglühen erhitzt, keine Spur Naphtalin, während alle seine Homologe es in beträchtlicher Menge liefern. Auch dieser Umstand weist noch auf die Nothwendigkeit eines Sumpfgas-Restes dafür, dafs Naphtalin entstehe, hin. Dieser Rest wird klar angedeutet durch die folgende Gleichung, so wie man das in die Constitution des Toluens eingehende Sumpfgas hervortreten läfst:

$$4\,C_{12}H_4(C_2H_4) = 3\,C_{12}H_6 + C_{12}H_4[(C_2H)_2]_2 + 3\,H_2.$$

Es ist also der Rest C_2H, auf dessen Vereinigung mit dem Benzin-Rest $C_{12}H_4$ die Bildung des Naphtalins sowohl wie die des Anthracens beruht.

Diese Constitution erklärt sehr gut die Bildung des Naphtalins aus Acetylen, wie ich sie beobachtet habe. Einerseits habe ich nämlich bereits 1862 und 1864 festgestellt, dafs derselbe Rest C_2H, im freien Zustand, sich verdoppelt um Acetylen $(C_2H)_2 = C_4H_2$ zu bilden; da andererseits das Benzin ein Polymeres des Acetylens ist, so begreift man, wie Naphtalin bei directer Einwirkung der Hitze auf Acetylen entsteht *).

Es erklärt sich auch, wefshalb das Naphtalin bei der Oxydation 4 Aeq. Kohlenstoff verliert um Phtalsäure $C_{16}H_6O_8$ zu bilden, die sich dann zu Benzin und Kohlensäure spalten kann. Ich habe selbst Benzin, wenn auch nur in kleiner Menge, wie auch eine Spur Acetylen erhalten, indem ich mit

*) Ich habe auch einige Anzeichen der Gegenwart von Anthracen unter den Condensationsproducten des Acetylens erhalten, was denselben Beziehungen gemäfs ist.

Wasserstoffgas gemischten Naphtalindampf durch eine zu lebhaftem Rothglühen erhitzte Röhre leitete. Aber ich werde zunächst noch weitere synthetische Beweise für die Constitution des Naphtalins beibringen.

III) *Gemische von Benzin* $C_{12}H_6$ *und Aethylen* C_4H_4. — Ich habe ein Gemische dieser beiden Körper durch eine rothglühende Röhre streichen lassen, und habe (abgesehen von den unverändert gebliebenen Körpern) folgende Producte erhalten:

1) *Styrolen* $C_{16}H_8$ in grofser Menge bei lebhafter Rothglühhitze, als Hauptproduct bei Hellrothglühhitze, sehr bestimmt characterisirt, und ohne dafs ein flüchtigeres Product (mit Ausnahme des Benzins) vor ihm aufträte.

2) *Naphtalin* $C_{20}H_8$, als Hauptproduct bei lebhafter Rothglühhitze, ohne dafs ein intermediäres Product aufträte.

3) Einen anderen krystallisirbaren Kohlenwasserstoff, welcher gegen 260° flüchtig und dem Phenyl ähnlich ist, sich aber von letzterem durch die Existenz einer characteristischen Pikrinsäure-Verbindung unterscheidet. Dieser Körper bildet sich bei lebhaftem Rothglühen in geringerer, bei Hellrothglühen in reichlicherer Menge; ich glaube ihn auch unter den flüchtigsten Producten wiedergefunden zu haben, welche bei der Destillation des aus Steinkohlentheer dargestellten rohen Anthracens übergehen.

4) *Anthracen* $C_{28}H_{10}$ in sehr beträchtlicher Menge, gemischt mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff, u. s. w.

Die Entstehung dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe erklärt sich nach einem und demselben Bildungsgesetz: nämlich durch Vereinigung von Benzin und Aethylen unter Austreten von Wasserstoff. So entsteht das Styrolen gemäfs der Gleichung:

$$C_{12}H_6 + C_4H_4 = C_{16}H_8 + H_2,$$

was zu der rationellen Formel $C_{12}H_4(C_4H_4)$ führt. Diese Formel steht in Einklang mit der Bildung des Styrolens, wie ich sie beobachtet habe bei der Einwirkung des Benzins auf das Acetylen und bei der directen Condensation des Acetylens. — Ebenso entsteht das Naphtalin gemäfs der Gleichung

$$C_{12}H_6 + 2C_4H_4 = C_{20}H_8 + 3H_2,$$

was der rationellen Formel $C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)]$ entspricht, welche zwei successive Substitutionen ausspricht: eine von H_2 in dem Benzin durch C_4H_4 (Bildung von Styrolen), und eine zweite von H_2 in C_4H_4 selbst durch C_4H_2. Sie ist der aus den oben dargelegten Thatsachen, bei Besprechung des Toluens und des Acetylens, resultirenden Formel entsprechend. Die Constitution des Naphtalins scheint mir somit durch diese synthetischen Versuche in entscheidender Weise festgestellt zu sein.

Der gegen 260° flüchtige Kohlenwasserstoff enthält vermuthlich 24 Aeq. Kohlenstoff und resultirt aus der Einwirkung von 3 Mol. Aethylen auf 1 Mol. Benzin. — Das Anthracen endlich bildet sich gemäfs der Gleichung:

$$2C_{12}H_6 + C_4H_4 = C_{28}H_{10} + 3H_2,$$

was zu der rationellen Formel $C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)]$ führt, welche mit der aus der Umwandlung des Toluens zu Anthracen resultirenden identisch ist.

Zusammengenommen führen meine Versuche dazu, die verschiedenen in hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe, welche in dem Steinkohlentheer und in so vielen anderen Fällen zusammen vorkommen, durch die folgenden Formeln zu repräsentiren, welche ihre nahe Verwandtschaft und ihre Entstehung aus Benzin und Acetylen ausdrücken:

Benzin . . .	$C_{12}H_4(H_2)$	oder auch	$C_4H_2[C_4H_2(C_4H_2)]$
Styrolen . .	$C_{12}H_4(C_4H_4)$	„	$C_{12}H_4[C_4H_2(H_2)]$
Naphtalin			$C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)]$
Phenyl . . .	$C_{12}H_4(C_{12}H_6)$	oder auch	$C_{12}H_4[C_{12}H_4(H_2)]$
Anthracen			$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)]$
Chrysen			$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_{12}H_4)]$.

Zweiter Theil *).

Das Styrolen ist das unmittelbarste Product der Einwirkung des Benzins auf das Aethylen. Ich will jetzt feststellen, dafs es die anderen, bei derselben Reaction gebildeten Kohlenwasserstoffe, und namentlich das Naphtalin und das Anthracen, hervorbringen kann.

I) *Reines Styrolen* $C_{16}H_8$ oder $C_{12}H_4[C_4H_2(H_2)]$. — Das reine Styrolen zersetzt sich in der Rothglühhitze theilweise unter Bildung von Benzin und Acetylen:

$$C_{16}H_8 = C_{12}H_6 + C_4H_2.$$

Die dabei erhaltenen Flüssigkeiten bestehen hauptsächlich aus Benzin und unverändert gebliebenem Styrolen. Das Acetylen tritt theilweise im freien Zustand auf, theilweise in Form der Polymeren, welche aus seiner Condensation resultiren.

Wiederum läfst das Benzin, wenn in einer gekrümmten Glocke mit Acetylen erhitzt, eine gewisse Menge Styrolen entstehen, wenn auch dieser Kohlenwasserstoff nicht das Hauptproduct ist. Zwischen der Bildung des Styrolens durch die Vereinigung des Benzins mit dem Acetylen und der Zersetzung im entgegengesetzten Sinn mufs sich ein Gleichgewicht herstellen, welches der Dissociation vergleichbar ist und das bis zu einem gewissen Grade jede der sich entgegengesetzten Reactionen begrenzt.

*) Compt. rend. LXIII, 834.

II) *Mit Wasserstoff gemischtes Styrolen,* $C_{16}H_8 + H_2$. — Ich habe diese beiden Körper in einer zugeschmolzenen Glasröhre eine Stunde lang auf einander einwirken lassen; ich habe Benzin und Aethylen erhalten. Doch war dieses letztere in verhältnifsmäfsig geringerer Menge als das Benzin vorhanden und der gröfsere Theil des Wasserstoffs frei geblieben. Man hat hier zwei verschiedene, wenn auch gleichzeitig stattfindende Reactionen; die eine beruht auf der gegenseitigen Einwirkung zwischen dem Styrolen und dem Wasserstoff und läfst Benzin und Aethylen entstehen:

$$C_{12}H_4[C_4H_2(H_2)] + H_2 = C_{12}H_6 + C_4H_2(H_2);$$

sie ist der Bildung des Styrolens aus Aethylen und Benzin entgegengesetzt, und man hat hier zwei in entgegengesetztem Sinne vor sich gehende Einwirkungen, die unter denselben Bedingungen statthaben und sich auf Grund eines Dissociations-Gleichgewichtes begrenzen. — Indessen wird ein grofser Theil des Styrolens nur zu Benzin umgewandelt, gemäfs der Gleichung:

$$3\,C_{16}H_8 = 4\,C_{12}H_6,$$

welche betrachtet werden kann als resultirend aus der Spaltung des Styrolens zu Benzin und Acetylen und der Umwandlung des letzteren zu Benzin bei der länger dauernden Einwirkung der Hitze. In dieser Beziehung sind die Einwirkungen in zugeschmolzenen Glasröhren verschieden von denen, welche in einer zum Rothglühen erhitzten Porcellanröhre *) vor sich gehen; in den Glasröhren ist die zur Einleitung der Einwirkung nothwendige Temperatur eine niedrigere, weil die Dauer des Erhitzens eine viel längere ist, und umgekehrt.

---

*) Die in einer Länge von 35 Centimetern erhitzt ist und durch welche in der Minute etwa 1 Grm. hindurchstreicht.

III) *Mit Aethylen gemischtes Styrolen*, $C_{16}H_8 + C_4H_4$. — Ich habe Benzin und Naphtalin, beide in sehr beträchtlicher Menge, erhalten. Das Benzin resultirt aus der Zersetzung des Styrolens für sich; aber das Naphtalin $C_{20}H_8$ resultirt aus der Einwirkung des Aethylens C_4H_4 auf das Styrolen $C_{16}H_8$:

$$C_{12}H_4[C_4H_2(H_2)] + C_4H_2(H_2) = C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)] + 2H_2.$$

Die reichliche Bildung von Naphtalin bestätigt die Erklärung, welche ich für die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus Aethylen und Benzin gegeben habe, weil bei der letzteren Einwirkung zunächst Styrolen entsteht. Die Constitution des Naphtalins findet sich also durch eine neue Synthese bestätigt, denn es wird hier durch die successive Addition von 2 Mol. Aethylen zu 1 Mol. Benzin erhalten.

IV) *Mit Benzin gemischtes Styrolen*, $C_{16}H_8 + C_{12}H_6$. — Die Einwirkung dieser beiden Körper bei dem Durchleiten durch eine rothglühende Röhre gab als Hauptproduct und in reichlicher Menge Anthracen, und als Nebenproducte Naphtalin und einen dem Phenyl ähnlichen Kohlenwasserstoff. Das Anthracen resultirt aus der directen Einwirkung des Styrolens auf das Benzin:

$$C_{12}H_4[C_4H_2(H_2)] + C_{12}H_4(H_2) = C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)] + 2H_2.$$

Die Bildung des Anthracens bei der Einwirkung des Aethylens auf das Benzin erklärt sich also, da bei dieser Einwirkung zunächst Styrolen entsteht; in dem einen Falle wie in dem anderen leitet sich das Anthracen aus der successiven Einwirkung von 2 Mol. Benzin auf 1 Mol. Aethylen, unter Ausscheidung von Wasserstoff, ab. Seine Bildung aus Toluen fügt sich einer ähnlichen Deutung, da das Anthracen sich dann von 2 Mol. Toluen ableitet, d. h. von 2 Mol. Benzin und der Zusammenfügung von 2 Sumpfgas-Resten, welche Einem Aethylen-Rest entsprechen.

Was die Bildung der Nebenproducte aus dem Benzin und Styrolen, und namentlich des Naphtalins betrifft, so scheint

sie mir auf der Einwirkung des Styrolens auf den bei der Hauptreaction ausgetretenen Wasserstoff zu beruhen, wodurch Aethylen und Benzin gebildet werden : dieses Aethylen wirkt wiederum auf das Styrolen zur Bildung von Naphtalin ein.

Die dem Benzin homologen Kohlenwasserstoffe (Toluen, Xylen u. a.) treten nicht, selbst nicht in geringen Mengen, bei den gegenseitigen Einwirkungen des Benzins, des Styrolens, des Naphtalins und des Aethylens auf.

V) *Benzin und Naphtalin*, $C_{12}H_6 + C_{20}H_8$. — Bei Rothglühhitze findet keine merkliche gegenseitige Einwirkung statt, sondern das Benzin wird für sich zersetzt. Bei Hellrothglühhitze bildet sich Anthracen in reichlicher Menge :

$$C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)] + 3\,C_{12}H_4(H_2) = 2\,C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)] + 3\,H_2.$$

VI) *Phenyl* $C_{24}H_{10}$. — Das Phenyl giebt ein Beispiel für Spaltung ab, unter polymerer Condensation des einen der Spaltungsproducte. Dieser Kohlenwasserstoff spaltet sich nämlich, wenn er in einer mit Wasserstoff gefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre zum Rothglühen erhitzt wird, theilweise unter Bildung von Benzin und Chrysen :

$$3\,C_{24}H_{10} = 3\,C_{12}H_6 + C_{36}H_{12},$$

d. h. das Phenyl $C_{12}H_4(C_{12}H_6)$ spaltet sich zu Benzin $C_{12}H_6$ und Phenylen $C_{12}H_4$, welches letztere sich in demselben Augenblick zu dem polymeren Chrysen $C_{36}H_{12} = (C_{12}H_4)_3$ umwandelt.

Meine Beobachtungen bezüglich der Einwirkung der Hitze auf die Kohlenwasserstoffe führen, im Ganzen genommen, zu einer allgemeinen Theorie der bei hoher Temperatur entstehenden Körper ; aber diese Theorie erfordert weitläufigere Entwicklungen, als sie hier gegeben werden können. Ich beschränke mich darauf, die Beziehungen hervorzuheben, welche die hier dargelegten Versuche nachweisen für das Benzin und das Aethylen einerseits, und das Styrolen, das

Naphtalin und das Anthracen andererseits; alle diese Kohlenwasserstoffe können methodisch, und auf Grund directer Synthesen bei hoher Temperatur, von dem Acetylen ausgehend, d. h. von den in ihnen enthaltenen Elementen aus, gebildet werden.

Notiz über die Gewinnung von Thallium.

Dem Hrn. Dr. Guckelberger, Dirigenten der grofsen Sodafabrik Ringenkuhl am Meifsner, verdankt das hiesige Laboratorium einen Vorrath eines Flugstaubes, worin derselbe eine verhältnifsmäfsig grofse Menge Thallium entdeckt hat. Er bildet sich bei der Schwefelsäurefabrikation beim Rösten von Schwefelkiesen, die in dortiger Gegend vorkommen. Er ist röthlich gefärbt durch Eisenoxyd und enthält sehr viel arsenige Säure. Für die Darstellung von Thallium daraus hat sich das folgende Verfahren als zweckmäfsig erwiesen: Die Masse wird mit Wasser*), das mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht ist, wiederholt ausgekocht und aus der filtrirten Lösung das Thallium durch Salzsäure als Chlorür gefällt. Es ist nicht rathsam, die Flüssigkeit vorher zu concentriren, weil sich sonst arsenige Säure mit ausscheidet. Das abfiltrirte Chlorür wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandelt, so dafs keine oder nur wenige überschüssige Säure bleibt. Das Salz wird in Wasser gelöst und das Thallium durch Zink reducirt. Da aber das gewöhnliche Zink Blei enthält, so ist es zur Vermeidung dieser Verunreinigung am Zweckmäfsigsten, das Thallium durch ein einfaches elec-

*) Nimmt man blofs Wasser, so scheidet sich zuweilen aus der erkaltenden Flüssigkeit ein rothes Pulver ab. Dieses ist Jodthallium, dessen Jod wahrscheinlich von dem Jodgehalt des bei der Schwefelsäurefabrikation angewandten Chilisalpeters herrührt.

trisches Element zu reduciren. Man hängt in die Thalliumlösung ein unten mit Blase überbundenes kurzes weites Glasrohr, gefüllt bis zum Niveau der äufseren Lösung mit angesäuertem Wasser; in dieses taucht eine Zinkplatte, oben in innigen Contact gebracht mit einem gebogenen Platin- oder Kupferdraht, der auswendig in die Thalliumlösung taucht. Die Reduction beginnt sogleich und der Draht umgiebt sich nach und nach mit einer sehr schönen Krystallisation von Thallium, von dem man nach einigen Tagen keine Spur mehr in der Lösung findet. Man wascht es möglichst ohne Luftzutritt ab, prefst es zwischen Papier, läfst es rasch trocknen und schmilzt es in einem Porcellantiegel mit Cyankalium zu einem Regulus zusammen.

(Auf dieselbe Weise, am Besten mit Anwendung von Thonzellen, lassen sich sehr schöne Krystallisationen von Blei, Silber und namentlich von Zinn erhalten.) *W.*

Ueber den Allyläthyläther;

von *A. Oppenheim* *).

Der Allyläthyläther, welcher nach **Morkownikoff** **) sich mit 2 At. Brom vereinigt, verhält sich gegen Wasserstoff im Entstehungszustand und Jodwasserstoffsäure in unerwarteter Weise. — Der Einwirkung von Natriumamalgam wurde zuerst eine mit Wasser überdeckte Schichte dieses gemischten Aethers, dann eine alkoholische Lösung desselben ausgesetzt. In beiden Fällen war nach zwei Wochen der gemischte Aether nicht angegriffen. — Eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure erhitzt sich in Berührung mit dem Allyläthyläther und wandelt ihn zu Jodallyl, Jodäthyl und Wasser um:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,HJ = C_3H_5J + C_2H_5J + H_2O.$$

*) Bulletin de la société chimique de Paris VI, 6.

**) Zeitschrift f. Chemie 1865, 554.

Ausgegeben den 30. April 1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLII. Bandes drittes Heft.

Ueber specifische Wärme der Gase

für gleiche Volume bei constantem Drucke;

von Privatdocent Dr. *Alexander Naumann.*

1) *Das für vollkommene Gase statthabende Gröſsenverhältniſs der verschieden wirkenden Antheile der specifischen Wärme, und Abhängigkeit der letzteren von der Zusammensetzung.*

Durch die fortwährend sich vollziehende Ausbildung der mechanischen Wärmetheorie hat die Clausius'sche Ansicht immer mehr Boden gewonnen, dafs der Wärmeinhalt eines vollkommenen (dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac streng folgenden) Gases sich darstellt in der fortschreitenden Bewegung der Molecule und in Bewegungen der Bestandtheile der Molecule. Insbesondere ist dem von Clausius behaupteten Satze, dafs für alle Gase die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecule der absoluten (von — 273° C. an gezählten) Temperatur proportional sei, durch neuere Untersuchungen von O. E. Meyer *) über

*) Pogg. Ann. CXXV an mehreren Orten und CXXVII, 253, 1865 und 1866.

die innere Reibung der Gase eine schöne experimentale Bestätigung geworden. Ein wenn auch entfernterer Halt liegt für diese Ansicht gewifs auch darin, dafs derartige Molecularbewegungen für die tropfbaren Flüssigkeiten durch unmittelbare Beobachtungen nachgewiesen *) sind.

Wird ein vollkommenes Gas bei constantem Drucke erwärmt, so wird ein Theil der zugeführten Wärme zu der bei Ausdehnung des Gases stattfindenden äufseren Arbeit verwandt : *Ausdehnungswärme.* Ein anderer Theil dient zur Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecule : *Molecularbewegungswärme.* Ein dritter Theil vermehrt die Bewegung der Bestandtheile der Molecule, der Atome innerhalb des Moleculs : *Atomenbewegungswärme.*

Die Ausdehnungswärme ist, wie Dulong **) durch den Versuch dargethan, aber Clausius ***) zuerst erklärt hat, für alle Gase bei gleichem Drucke gleich grofs und sonst dem Druck proportional. Für einen Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe und eine Temperaturerhöhung von 0^0 auf 1^0 C. (welche Bedingungen in der Folge, wo es sich um specielle Zahlenangaben handelt, vorausgesetzt sein sollen), beträgt diese Ausdehnungswärme 0,0691 †) Wärmeeinheiten, wie aus dem Mittelwerth (0,23773) der specifischen Wärmen der drei permanenten Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff) und dem aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls ††) und anderen †††) Beobachtungen bestimmten Verhältnifs der

---

*) Chr. Wiener, Pogg. Ann. CXVIII, 85 bis 91.

**) Pogg. Ann. XVI, 476.

***) Pogg. Ann. LXXIX, 397, 1850; siehe auch diese Ann. CXVIII, 115.

†) Diese Annalen CXVIII, 116.

††) Ad. Dronke, Pogg. Ann. CXIX, 393, 1863.

†††) Diese Annalen CXVIII, 113.

specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum (1,41) hervorgeht. Bezeichnet γ' die specifische Wärme gleicher Volume vollkommener Gase bei constantem Druck, γ die specifische Wärme bei constantem Volum — welch letztere zu Molecular- und Atomenbewegungen verwandt wird — so ist also die Ausdehnungswärme $\gamma'-\gamma$ bei gleichem Druck für alle Gase eine constante.

Es soll nun zunächst nachgewiesen werden, dafs die Molecularbewegungswärme m zu der Ausdehnungswärme $\gamma'-\gamma$ in einem constanten Verhältnisse steht, mithin für gleichen Druck ebenfalls eine constante ist. Nach Clausius *) ist, wenn K die lebendige Kraft der fortschreitenden Molecule und H die gesammte in dem Gase vorhandene lebendige Kraft bezeichnet,

$$\frac{K}{H} = \frac{{}^3/_2(\gamma'-\gamma)}{\gamma}.$$

Ist nun W das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, so ist KW die zur fortschreitenden Bewegung der Molecule dienende Wärme und HW der Gesammtwärmeinhalt eines Gases und

$$\frac{KW}{HW} = \frac{{}^3/_2(\gamma'-\gamma)}{\gamma}.$$

Da dieses Verhältnifs unabhängig von der Temperatur ist, so besteht — wenn K_1 und H_1 die der Temperatur 1^0 C., K_0 und H_0 die der Temperatur 0^0 C. entsprechenden Werthe von K und H darstellen — die Gleichung:

$$\frac{K_1W}{H_1W} = \frac{K_0W}{H_0W} = \frac{{}^3/_2(\gamma'-\gamma)}{\gamma},$$

woraus

$$\frac{K_1W-K_0W}{H_1W-H_0W} = \frac{{}^3/_2(\gamma'-\gamma)}{\gamma}.$$

*) Pogg. Ann. C, 379, 1857.

Es ist aber $H_1W - H_0W$ die specifische Wärme bei constantem Volum $= \gamma$; $K_1W - K_0W$ der zur fortschreitenden Bewegung der Molecule verwandte Theil dieser Wärme $= m$. Man hat daher

$$\frac{m}{\gamma} = \frac{{}^3/_2(\gamma' - \gamma)}{\gamma},$$

und hieraus

$$m = {}^3/_2(\gamma' - \gamma) \text{ und } \frac{m}{\gamma' - \gamma} = \frac{3}{2}. \quad (1)$$

Es steht mithin die Molecularbewegungswärme zur Ausdehnungswärme in dem constanten Verhältnifs von 3 : 2. Wächst durch stärkeren Druck die Ausdehnungswärme, so mufs in demselben Verhältnifs auch die Molecularbewegungswärme wachsen, was sich auch daraus erklärt, dafs die Anzahl der stärker zu bewegenden Molecule für gleiche Volume ebenfalls proportional dem Drucke zunimmt.

Zieht man von der specifischen Wärme bei constantem Druck die Molecularbewegungswärme und die Ausdehnungswärme ab, so bleibt als Rest die *Atomenbewegungswärme*

$$a = \gamma' - {}^3/_2(\gamma' - \gamma) - (\gamma' - \gamma) = \gamma' - {}^5/_2(\gamma' - \gamma). \quad (2)$$

Der einfachste theoretisch denkbare Fall ist nun wohl der, dafs die Atom*en*bewegungswärme der Zahl der das Molecul zusammensetzenden Atome proportional wäre, dafs, wenn n die Zahl der im Molecule enthaltenen Atome, a die zur vermehrten Bewegung *eines* Atoms nöthige Wärmemenge, die *Atombewegungswärme* bezeichnet

$$a = na.$$

Es läfst sich dann mit Rücksicht auf Gleichung (1) nach der Bestimmung des Werths von a die theoretische specifische Wärme der Gase nach folgenden Gleichungen berechnen.

Für constantes Volum :

$$\gamma = na + m = na + {}^3/_2(\gamma' - \gamma). \quad (3)$$

Für constanten Druck :

$$\gamma' = na + m + \gamma' - \gamma = na + {}^5/_2(\gamma' - \gamma). \qquad (4)$$

Weicht ein Gas von dem Gesetz von Mariotte und Gay-Lüssac merklich ab, so wird die wirkliche specifische Wärme gröfser sein als die theoretische, weil sich bei solchen Gasen (z. B. durch gröfsere Zusammendrückbarkeit) das Vorhandensein von molecularen Anziehungen kundgiebt, zu deren bei Temperaturerhöhung stattfindender allmäliger Ueberwindung ebenfalls Wärme verbraucht wird. Leitet man demnach aus der durch den Versuch gefundenen specifischen Wärme solcher Gase durch Abziehen der Ausdehnungs- und Molecularbewegungswärme die Atomenbewegungswärme ab, so schliefst letztere noch die für andere, bei vollkommenen Gasen nicht statthabende Verrichtungen verbrauchte Wärme ein. Man mufs also, um die Atombewegungswärme $(a = \frac{\alpha}{n})$ nicht zu grofs zu finden, von der durch den Versuch bestimmten specifischen Wärme möglichst vollkommener Gase ausgehen, also des Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs.

Zufolge der die Atom*en*bewegungswärme bestimmenden Gleichung (4) ist die Atombewegungswärme

$$a = \frac{\gamma' - {}^5/_2(\gamma' - \gamma)}{n} = \frac{\gamma' - 0{,}17275}{n}, \qquad (5)$$

wo für $\gamma' - \gamma$ sein Werth 0,0691 eingeführt, ferner für γ' die in weiter unten folgender Tabelle verzeichneten Regnault'schen Beobachtungswerthe und für n die Zahl der im Molecul enthaltenen Atome zu setzen ist. Auf diese Weise ergeben sich für die dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac nahezu folgenden Gase mit zweiatomigen Moleculen nahe übereinstimmende empirische Werthe der Atomwärme a :

für Sauerstoff O_2	0,0339
für Stickstoff N_2	0,0320

für Wasserstoff	H_2 0,0316
für Stickoxyd	$N\Theta$ 0,0339
für Kohlenoxyd	$C\Theta$ 0,0321
für Chlorwasserstoff	HCl 0,0303,

ferner für einige andere aus ihren gasförmig vorausgesetzten Bestandtheilen unter stattfindender Condensation entstehende Gase mit drei-, vier-, fünf- und sechsatomigen Moleculen,

für Schwefelwasserstoff	H_2S 0,0377
für Ammoniak *)	NH_3 0,0318
für Sumpfgas **)	CH_4 0,0310
für Aethylen **)	C_2H_4 0,0363.

Nimmt man auf diese in Hinsicht auf die mögliche Genauigkeit ***) der betreffenden Versuche gute Uebereinstimmung Rücksicht und bedenkt man zugleich, dafs, wie oben gezeigt wurde, die Ausdehnungswärme zur Molecularbewegungswärme in einem einfachen Verhältnifs steht, so ist in Hinsicht auf die Gröfse der gefundenen Zahlen die Vermuthung nahe gelegt, es möchten auch zwischen Atomwärme a und ersteren einfache Beziehungen obwalten. Die für die vorstehenden annähernd vollkommenen Gase berechneten Zahlen erreichen — und zwar im Allgemeinen um so mehr, je zuverlässiger †) die von Regnault gefundenen Werthe sind und je näher das betreffende Gas zugleich dem Mariotte'schen Gesetze steht — nahezu den Werth $\frac{\gamma' - \gamma}{2}$

*) Regnault glaubt die specifische Wärme des Ammoniaks „wohl ein wenig zu gering" gefunden zu haben; Mémoires de l'académie des sciences de l'institut impérial de France, t. XXVI, p. 162.

**) Regnault konnte Sumpfgas und Aethylen nicht vollständig rein erhalten; a. a. O. S. 139 und 141.

***) Siehe hierüber die Einzelbeschreibung der von Regnault angestellten Versuche; a. a. O. an verschiedenen Stellen.

†) a. a. O. S. 260.

$= \frac{0{,}0691}{2} = 0{,}0345$. Somit glaube ich berechtigt zu sein, diesen (in der Folge noch auf 0,03396 herabzusetzenden) Zahlenwerth, und allgemein $\frac{\gamma' - \gamma}{2}$ für a einzuführen. Nach Gleichung (3) und (4) *besteht dann für alle vollkommenen Gase ein einfaches constantes Verhältnifs der drei verschieden wirkenden Antheile der auf gleiche Volume bezogenen specifischen Wärmen bei constantem Druck, der Ausdehnungswärme, der Molecularbewegungswärme und der Atomenbewegungswärme, nämlich :*

$$\gamma' - \gamma : \frac{3(\gamma' - \gamma)}{2} : \frac{n(\gamma' - \gamma)}{2},$$

oder, da $\frac{\gamma' - \gamma}{2} = a$ gesetzt wurde,

$$2a : 3a : na = 2 : 3 : n.$$

Folglich ist für alle gasförmigen Körper im ideellen vollkommenen Gaszustand die specifische Wärme

für constantes Volum :

$$\gamma = na + 3a = (n + 3)\, a, \qquad (6)$$

für constanten Druck :

$$\gamma' = na + 3a + 2a = (n + 5)\, a. \qquad (7)$$

Setzt man in Gleichung (7) für γ' den Mittelwerth 0,23773 der empirischen specifischen Wärmen der nahezu vollkommenen, zweiatomige Molecule besitzenden Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, so hat man

$$0{,}23773 = (n + 5)\, a = 7a,$$
$$a = 0{,}03396, \text{ oder nahezu } = 0{,}034.$$

Dieser Zahlenwerth, in Gleichung (6) und (7) eingeführt, giebt :

$$\gamma = (n + 3) \,.\, 0{,}034,$$
$$\gamma' = (n + 5) \,.\, 0{,}034.$$

Diese specifische Wärme γ' gleicher Volume vollkommener Gase bei constantem Druck setzt sich zusammen aus :

Atomenbewegungswärme	$a = n \,.\, 0{,}034$
Molecularbewegungswärme	$m = 3 \,.\, 0{,}034$
Ausdehnungswärme	$\gamma' - \gamma = 2 \,.\, 0{,}034$
Specifische Wärme	$\gamma' = (n + 5) \,.\, 0{,}034.$

Für jeden beliebigen Druck von p^{mm} hat man die allgemeine Gleichung :

$$\gamma' = \frac{(n + 5)\ 0{,}034 \,.\, p}{760}.$$

2) *Vergleichung aus den erzielten Ergebnissen sich ableitender Folgerungen mit anderweitigen Beobachtungsresultaten.*

Die Berechtigung der vorstehend erlangten Werthe und der diesen zu Grunde liegenden Anschauungen läfst sich durch vergleichende Betrachtung daraus sich ableitender Werthe von Gröfsen prüfen, für welche durch anderweitige Beobachtungen und Betrachtungen bereits Zahlenwerthe vorliegen. So ergiebt sich aus Gleichung (6) und (7) das *Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen*

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{n + 5}{n + 3}. \qquad (8)$$

Da dieser Werth von der Gröfse a unabhängig ist, so mufs er, falls das zu Grunde gelegte Verhältnifs der verschieden wirkenden Antheile der specifischen Wärme (n : 3 : 2) zugelassen wird, absolut richtig sein. Für Gase mit zweiatomigen Moleculen, wie z. B. für die permanenten, hat man

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{7}{5} = 1{,}4.$$

Anderweitig wurde dieser Quotient zu 1,41 *) gefunden. Aus ersterer wie aus letzterer Zahl ergeben sich mit Be-

*) Clausius, diese Annalen CXVIII, 113, 1861; Ad. Dronke, Pogg. Ann. CXIX, 393, 1863; Zeuner, mechan. Wärmetheorie, S. 38, 1860.

nutzung der mittleren empirischen specifischen Wärme der permanenten Gase die bezüglichen Werthe der *Ausdehnungswärme* $\gamma' - \gamma$. Man hat nämlich :

$$\text{einerseits } \frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{0{,}23773}{0{,}23773 - (\gamma' - \gamma)} = 1{,}4;$$

$$\text{andererseits } \frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{0{,}23773}{0{,}23773 - (\gamma' - \gamma)} = 1{,}41;$$

woraus

einerseits $\gamma' - \gamma = 0{,}06792$, nahezu $= 0{,}068$; andererseits $\gamma' - \gamma = 0{,}0691$.

Aus diesen Werthen für $\gamma' - \gamma$ leitet sich ferner ab das *Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit*

$$\text{einerseits } A = \frac{1 \,.\, 0{,}00364166 \,.\, 10334{,}5\ ^*)}{1{,}2932 \,.\, 0{,}06792} = 428{,}47 \text{ Meterkilogrm.};$$

andererseits $A = 425{,}33$ **) Meterkilogramme.

Die Werthe von $\frac{\gamma'}{\gamma}$ und $\gamma' - \gamma$ sind kleiner, der von A ist gröfser als die seither gegebenen; dieselben weichen also von den letzteren nach der Richtung ab, welche sich für jeden im Voraus erschliefsen läfst, wenn man bedenkt, dafs die seitherigen Beobachtungswerthe sich auf Gase beziehen, die zwar dem für die hier bestimmten Werthe vorausgesetzten vollkommenen Gaszustande sehr nahe stehen, denselben aber nicht vollständig erreichen.

Jedenfalls steht der für die permanenten, aber nicht in aller Strenge vollkommenen Gase gefundene Werth $\left(\frac{\gamma'}{\gamma} = 1{,}41\right)$ zum Mindesten nicht auch für den ideellen Gaszustand so sicher, um den aus vorhergehenden Betrach-

*) 0,00364166 = Ausdehnungscoëfficient der Luft.
10334,5 = Druck auf 1 Quadratmeter in Kilogrammen.
1,2932 = Gewicht von 1 Cubikmeter Luft in Kilogrammen.
0,06792 = Ausdehnungswärme.

**) Ad. Dronke, Pogg. Ann. CXIX, 399, 1863.

tungen erschlossenen $\left(\frac{\gamma'}{\gamma} = 1{,}4\right)$ zu verwerfen. Es berechtigt demnach die annähernde Uebereinstimmung der verglichenen Werthe und zugleich die jedesmalige Abweichungsrichtung, an den durch die Gleichungen (6), (7), (8) und (9) ausgedrückten Werthen der beiden specifischen Wärmen festzuhalten, und andererseits wird den zu Grunde liegenden Anschauungen über Molecular- und Atomzustände der Gase eine fernere Stütze gewährt.

3) *Zusammenstellung der Zahlenwerthe der specifischen Wärmen und Beziehungen der Unterschiede zwischen den gefundenen und den für den vollkommenen Gaszustand berechneten Werthen zur Zusammensetzung.*

In nachstehender *Tabelle* sind aufgeführt:

In Spalte 1. Die *Namen* der Gase.

In Spalte 2. Die chemische *Zusammensetzung.*

In Spalte 3. Im Allgemeinen die von Regnault *) gegebenen *theoretischen specifischen Gewichte.* Dieselben wurden nachgerechnet $\left(s = \frac{\text{Moleculargewicht}}{28{,}94}\right)$ und statt der vorliegenden Zahl wurde die gefundene, zur Unterscheidung mit nur drei Decimalstellen, eingesetzt, wenn erstere von der letzteren so weit abwich, um die dritte Decimale der in Spalte 5 verzeichneten Werthe zu beeinflussen. Für die unter dieser letzteren angeführte specifische Wärme des Stickstoffs bezogen auf Volum ist das von Regnault gegebene specifische Gewicht 0,9713 statt des theoretischen

*) a. a. O. S. 303, 311, 313, 318 (und Will, Jahresber. für Chem. f. 1863, S. 83 ff.).

0,968 gleichgültig, da Regnault *) dieselbe aus der specifischen Wärme des Sauerstoffs und der Luft direct berechnet und erst aus ihr die specifische Wärme der Gewichtseinheit abgeleitet hat.

In Spalte 4. Die von Regnault gegebenen Werthe der *specifischen Wärmen gleicher Gewichte bei constantem Druck.*

In Spalte 5. Die durch Multiplication mit den specifischen Gewichten hieraus abgeleiteten *specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck.* Für Aethylen wurde die offenbar falsche **), von Regnault angeführte Zahl 0,4106 ***) und 0,4160 †) durch die richtige ersetzt.

In Spalte 6. Die *theoretischen specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck für den vollkommenen Gaszustand* berechnet nach der Gleichung

$$\gamma' = (n + 5) \cdot 0{,}034.$$

In Spalte 7. Der *Unterschied* der in Spalte 5 und Spalte 6 aufgeführten Werthe.

In Spalte 8. Die *Zahl der* im Molecul enthaltenen *Atome.*

In Spalte 9. Das *theoretische Verhältniſs der beiden specifischen Wärmen* gleicher Volume, derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, für den vollkommenen Gaszustand berechnet nach der Gleichung

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{n + 5}{n + 3}.$$

---

*) a. a. O. S. 116.

**) Daselbst S. 142.

***) Daselbst.

†) Daselbst S. 318.

1. Namen der Gase	2. Zusammensetzung	3. Dichtigkeit	4. Regnault's Zahlen der spec. Wärmen b. constantem Druck gleicher Gew.	5. Volume	6. Theor. spec. Wärmen gleicher Vol. im vollk. Gaszustand	7. Unterschiede (5. — 6.)	8. Atomenzahl	9. Theor. Verhältnifs beider specifischen Wärmen
Sauerstoff	O_2	1,1056	0,21751	0,24049	0,238	0,002	2	1,4
Stickstoff	N_2	0,9713	0,24380	0,23680	„	—0,001	„	„
Wasserstoff	H_2	0,0692	3,40900	0,23590	„	—0,002	„	„
Chlor	Cl_2	2,4502	0,12099	0,296	„	0,058	„	„
Brom	Br_2	5,529	0,05552	0,307	„	0,069	„	„
Stickoxyd	NO	1,0384	0,2317	0,2406	„	0,003	„	„
Kohlenoxyd	CO	0,9673	0,2450	0,2370	„	—0,001	„	„
Chlorwasserstoff	HCl	1,2596	0,1852	0,2333	„	—0,005	„	„
Kohlensäure	CO_2	1,5201	0,2169	0,331	0,272	0,059	3	1,333
Stickoxydul	N_2O	1,5201	0,2262	0,345	„	0,073	„	„
Wasser	H_2O	0,6219	0,4805	0,299	„	0,027	„	„
Schweflige Säure	SO_2	2,221	0,1544	0,343	„	0,071	„	„
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,1747	0,2432	0,286	„	0,014	„	„
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2,6258	0,1569	0,412	„	0,140	„	„
Ammoniak	NH_3	0,5894	0,5084	0,300	0,306	—0,006	4	1,286
Phosphorchlorür	PCl_3	4,751	0,1347	0,640	„	0,334	„	„
Arsenchlorür	$AsCl_3$	6,272	0,1122	0,703	„	0,397	„	„
Sumpfgas	CH_4	0,5527	0,5929	0,3277	0,340	—0,012	5	1,250
Chloroform	$CHCl_3$	4,1244	0,1567	0,647	„	0,307	„	„
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	5,874	0,1322	0,777	„	0,437	„	„
Titanchlorid	$TiCl_4$	6,572	0,1290	0,848	„	0,508	„	„
Zinnchlorid	$SnCl_4$	8,970	0,0939	0,842	„	0,502	„	„
Holzgeist	CH_4O	1,1055	0,4580	0,506	0,374	0,132	6	1,222
Aethylen	C_2H_4	0,9672	0,4040	0,3907	„	0,017	„	„
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	2,223	0,2738	0,609	0,442	0,167	8	1,182
Aethylbromid	C_2H_5Br	3,766	0,1896	0,714	„	0,272	„	„
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	3,4174	0,2293	0,784	„	0,342	„	„
Alkohol	C_2H_6O	1,5890	0,4534	0,720	0,476	0,244	9	1,167
Aethylcyanid	C_3H_5N	1,9021	0,4262	0,811	„	0,335	„	„
Aceton	C_3H_6O	2,0036	0,4125	0,826	0,510	0,316	10	1,154
Benzol	C_6H_6	2,6942	0,3754	1,011	0,578	0,433	12	1,133
Essigäther	$C_4H_8O_2$	3,0400	0,4008	1,218	0,646	0,572	14	1,118
Aether	$C_4H_{10}O$	2,5573	0,4797	1,227	0,680	0,547	15	1,111
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	3,1101	0,4008	1,246	„	0,566	„	„
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	4,6978	0,5061	2,378	1,054	1,324	26	1,069

Wie *die Tabelle zeigt,* ist bei nachgewiesenermafsen dem Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac annähernd folgenden Gasen die Abweichung der gefundenen von den berechneten specifischen Wärmen nicht bedeutend; sie wird diefs bei Gasen, für welche wir aus anderen Gründen auf eine

beträchtliche Entfernung von besagtem Gesetze schliefsen müssen. Es läfst sich demnach der Unterschied der beobachteten und der theoretischen specifischen Wärme mit als ein Mafsstab betrachten für die Abweichung, welche die betreffenden Gase unter den Umständen, unter welchen sie auf ihre specifische Wärme untersucht wurden, von dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac zeigen. Hierfür spricht auch, dafs die theoretisch berechneten specifischen Wärmen fast stets kleiner und mitunter bedeutend kleiner, nie aber bemerkenswerth gröfser sind als die gefundenen. Denn je weiter ein Gas davon entfernt ist, ein vollkommenes zu sein, je mehr noch moleculare Anziehungen beim Erwärmen zu überwinden sind, um so mehr mufs die durch den Versuch gefundene specifische Wärme die berechnete überragen. Für das Chlor, welches in einer seiner Verbindungen, der Chlorwasserstoffsäure, hinsichtlich der specifischen Wärme dem obigen Gesetze folgt, ist gewifs der Schlufs gerechtfertigt, dafs es im freien Zustande dem Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac noch verhältnifsmäfsig fern steht. Es bietet sich also hier ein Weg, um, von der Betrachtung einfacher, wenn auch in der Wirklichkeit nur annähernd und in wenigen Fällen bestehender Verhältnisse ausgehend, zur näheren Erkenntnifs der in der Mehrzahl der Fälle statthabenden verwickelteren Beziehungen zu gelangen. Regnault selbst legt in dieser Hinsicht theoretisch erschlossenes Verhalten ideeller Gase zu Grunde, um gemäfs den beobachteten specifischen Wärmen den Molecularzustand der Gase zu beurtheilen, da wo die Kenntnifs der Zusammendrückbarkeit und Ausdehnung fehlt, oder nicht ausreicht, oder gar im Stiche läfst, wie z. B. bezüglich der Kohlensäure *) und bezüglich der zweiten Hälfte der in obiger Tabelle aufgeführten Gase **).

*) a. a. O. S. 299.

**) Daselbst S. 319 und 320.

Für *chemisch sich nahestehende Körper*, welche gleichviel Atome im Molecul enthalten, zeigen sich fast durchgreifende Regelmäfsigkeiten. Es ist für solche der Unterschied der gefundenen und der für den vollkommenen Gaszustand berechneten specifischen Wärme um so bedeutender — und gewöhnlich zugleich der Siedepunkt um so niedriger — je gröfser das Moleculargewicht ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

Namen der Gase	Zusammensetzung	Atomenzahl	Moleculargewicht	Unterschied der theor. und beobachteten spec. Wärme	Siedepunkt
Chlor	Cl_2	2	71	0,058	Gas
Brom	Br_2	2	160	0,069	47-63°
Kohlensäure	CO_2	3	44	0,059	Gas
Schwefelkohlenstoff	CS_2	3	76	0,140	48°
Ammoniak	NH_3	4	14	—0,006	Gas
Phosphorchlorür	PCl_3	4	137,5	0,334	78°
Arsenchlorür	$AsCl_3$	4	181,5	0,397	133°
Sumpfgas	CH_4	5	16	—0,012	Gas
Chloroform	$CHCl_3$	5	119,5	0,307	62°
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	5	170	0,432	59°
Titanchlorid	$TiCl_4$	5	190	0,507	135°
Zinnchlorid	$SnCl_4$	5	259,6	0,502	120°
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	8	64	0,167	11°
Aethylbromid	C_2H_5Br	8	109	0,272	41°
Aether	$C_4H_{10}O$	15	74	0,547	34,5°
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	15	90	0,566	91°
Wasser	H_2O	3	18	0,027	100° Aus-
Schwefelwasserstoff	H_2S	3	34	0,014	Gas nahme

Da mithin Körper von gleicher Atomenzahl und entsprechender chemischer Constitution im Allgemeinen um so weiter von dem für den vollkommenen Gaszustand Geltenden abweichen, je gröfser ihr Moleculargewicht ist, so ist daraus zu schliefsen, dafs die im gewöhnlichen Gaszustande

zwischen den gleichartigen Moleculen noch stattfindenden Anziehungen unter sonst gleichen Verhältnissen mit der Masse der Molecule wachsen. Ein Ergebnifs, welches mit einem Grundgesetze der Anziehung sich in vollständiger Uebereinstimmung befindet.

4) *Vergleichende Betrachtung des dargelegten und des von H. Buff *) und R. Clausius **) zur Berechnung der specifischen Wärmen eingehaltenen Verfahrens.*

Die zur Berechnung der specifischen Wärmen für den vollkommenen Gaszustand entwickelten Gleichungen :

bei constantem Volum $\gamma = (n + 3)\,a = (n + 3) \,.\, 0{,}034$,

„ „ Druck $\gamma' = (n + 5)\,a = (n + 5) \,.\, 0{,}034$,

müssen in der Mehrzahl der Fälle zu Ergebnissen führen, welche von den aus einer von H. Buff gegebenen Regel sich ableitenden wesentlich verschieden sind. Diese Regel schreibt vor : „dafs man die specifische Wärme bei constantem Volume einfacher Gase so vielmal nimmt, als Gasvolumina zu einer Verbindung zusammentreten, dann durch die Anzahl Volumeinheiten der erzeugten Verbindung dividirt. Wird zu dem so erhaltenen Quotienten die für alle Gase gleiche, der Volumeinheit entsprechende Ausdehnungswärme zugefügt, so ergiebt sich die specifische Wärme unter gleichem Drucke“ ***). Nach den seitherigen Ausführungen

---

*) Diese Annalen CXV, 306; physikal. Chemie von Buff, Kopp und Zamminer, S. 201.

**) Diese Annalen CXVIII, 112.

***) H. Buff hat dieses Verfahren mit auf die Hypothese gestützt (a. a. O. S. 305), dafs die specifische Wärme gleicher Gewichte bei constantem Volume von Dichtigkeitsänderungen der Gase selbst dann unabhängig sei, wenn diese Aenderungen durch chemische Einflüsse erzeugt sind. Zwischen mechanischer und

würde diese Regel im Allgemeinen immer noch für solche Gase zutreffen, welche aus ihren elementaren Bestandtheilen ohne stattfindende Volumänderung entstehen, deren Molecul also nach gewöhnlicher Annahme aus zwei Atomen besteht. Für jedes Atom mehr im Molecul mufs aber die specifische Wärme um $\frac{m}{2} = \frac{3 . 0{,}034}{2} = 0{,}051$ zu hoch gefunden werden, da besagte Regel bei allen Körpern für jedes im Molecul enthaltene Atom die Hälfte der constanten, von der Zahl der das Molecul zusammensetzenden Atome unabhängigen Molecularbewegungswärme in Rechnung bringt. (Für Gase, welche Quecksilber, Arsen und überhaupt solche Körper enthalten, deren Molecul nicht aus zwei Atomen besteht, würde das „Zuviel" der berechneten Werthe zur Zahl der im Molecul enthaltenen elementaren Atome in anderen leicht ableitbaren Beziehungen stehen.) Dieser Eigenschaft des Verfahrens von H. Buff, die specifischen Wärmen — mit Ausnahme des näher bezeichneten Falls — zu hoch, und zwar um so mehr zu hoch zu ergeben, je gröfser die Anzahl der ein Molecul zusammensetzenden Atome und somit auch im Allgemeinen die Abweichung vom Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac ist, mufs es ohne Zweifel zugeschrieben werden, dafs die nach ihm berechneten Werthe mit den von Regnault beobachteten gerade für solche Gase mitunter in auffallender Uebereinstimmung stehen, die jedenfalls weit davon entfernt sind, dem Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac zu folgen, während sich diese Uebereinstimmung nicht zeigt bei diesem Gesetz schon näher stehenden und ebenfalls mehr als zwei Atome im Molecul enthaltenden Gasen, für welche die

---

chemischer Condensation besteht aber der wesentliche Unterschied, dafs durch erstere die Zahl der Molecule *nicht* geändert, dagegen bei der letzteren dieselbe *stets* geändert und zwar vermindert wird.

berechneten Werthe, im Einklang mit den vorhinigen Ausführungen, sich zu hoch erweisen.

Eine im Wesentlichen mit dem Verfahren von H. Buff übereinstimmende Berechnungsweise der specifischen Wärme hat auch Clausius*) eingehalten, auf welche natürlich dasselbe Anwendung findet, was bezüglich der Buff'schen behauptet wurde. Clausius kommt schliefslich zu der Erkenntnifs, dafs das Nichtstattfinden des vollkommenen Gaszustandes für die Erklärung der Differenzen der Regnault'schen und der von ihm berechneten Werthe „gewifs nicht ganz ausreichend" ist. Ich glaube den Grund nachgewiesen zu haben. Die theoretische specifische Wärme darf nach der Natur der Sache nie beträchtlich höher sein als die wirkliche, und mufs um so mehr unter der wirklichen zurückbleiben, je weiter ein Gas von dem vollkommenen Gaszustande entfernt ist. Da nun Clausius wie Buff die theoretische specifische Wärme für ein Molecul von n Atomen im Allgemeinen um $(n-2)\frac{\gamma'-\gamma}{2}$ zu hoch berechneten, so mufste sich bei Körpern, die — wie Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, (Sumpfgas, Aethylen) **), Aethylchlorid, Alkohol, Aceton, Aether, Schwefeläthyl — nicht so weit von dem vollkommenen Gaszustand abstehen, um den Fehler des Rechnungsverfahrens wieder auszugleichen, das für sie auffallende Resultat ergeben, dafs die berechnete specifische Wärme beträchtlich höher war als die beobachtete. *Im Gegensatz hierzu sind die nach meinem Verfahren für den*

*) Diese Annalen CXVIII, 112 ff.

**) Beide Gase konnten nicht vollständig rein erhalten werden; doch kann die Verunreinigung nach Regnault's Angaben (a. a. O. S. 139 ff.) nicht dermafsen gewesen sein, um die überaus bedeutenden Unterschiede zwischen den von Buff und Clausius berechneten und den von Regnault beobachteten Werthen zu erklären.

vollkommenen Gaszustand berechneten specifischen Wärmen nirgends beachtenswerth gröfser als die beobachteten, wie die obige Tabelle zeigt; ein zu Gunsten der hier entwickelten Ansichten sprechender Umstand, den ich im Hinblick auf viele der Buff-Clausius'schen Werthe besonders betonen zu müssen glaube. Dem entsprechend ist auch für die Kohlensäure, für welche Regnault *) eine mit der Temperatur wechselnde specifische Wärme — die derselbe für alle dem vollkommenen Gaszustande fernstehende Gase für wahrscheinlich hält — nachgewiesen hat, der niederste, zwischen -30^0 und $+10^0$ beobachtete, für gleiche Volume berechnete Werth (0,2801) ebenfalls gröfser, als der von mir theoretisch berechnete (0,272).

5) *Minimalgrenze der specifischen Wärme.*

Die Anwendbarkeit der zur Berechnung der specifischen Wärme aufgestellten Gleichung $\gamma' = (n + 5) . 0{,}034$ auf Körper mit einatomigen Moleculen — als welche Quecksilber und Cadmium gelten — erscheint zweifelhaft. Die betreffende Entscheidung hängt von der Beantwortung zweier Fragen ab. Bestehen die bis jetzt als einatomig bezeichneten Molecule wirklich aus einem einzigen, seiner ganzen Masse nach gleichartigen Atom, und kann bei einem solchen Molecul überhaupt noch von einer von der Molecularbewegung zu sondernden selbstständigen Atombewegung die Rede sein? Die erste Frage wenigstens läfst sich vorläufig nicht beantworten. Würde dieselbe aber bejaht und die zweite verneint, so ergiebt sich $\gamma' = 5 . 0{,}034 = 0{,}17$, zugleich als die *niederste denkbare specifische Wärme* für den Gaszustand. Jedenfalls wäre der experimentale Nachweis, dafs diese specifische

*) a. a. O. S. 128, auch S. 298.

Wärme dem Quecksilber oder Cadmium zukomme, der sicherste Beweis nicht nur dafür, dafs das Molecul beider Körper wirklich durch *ein* Atom gebildet wird, sondern auch dafür, dafs die Molecule der meisten anderen unzerlegten Körper aus *zwei* Atomen, und nicht aus einem Vielfachen von zwei Atomen, zusammengesetzt sind, und dafs diejenigen des Phosphors und Arsens aus vier Atomen bestehen.

In Vorstehendem wurde nachgewiesen, dafs für den vollkommenen Gaszustand die Ausdehnungswärme zu der Molecularbewegungswärme in einem constanten einfachen Verhältnisse steht, und ferner wurde auf Grund der Regnault'schen Beobachtungsresultate auch für die Atomenbewegungswärme ein einfaches Verhältnifs zu den genannten Antheilen der specifischen Wärme erkannt, indem sich dieselbe zugleich als der Zahl der im Molecul enthaltenen Atome proportional erwies. Es ergab sich so das Verhältnifs der Ausdehnungswärme zur Molecularbewegungswärme zur Atomenbewegungswärme $= 2 : 3 : n$, und für die specifische Wärme der allgemeine Ausdruck $\gamma' = 2a + 3a + na = (n + 5)a$, welcher — nachdem aus vorliegenden Beobachtungsresultaten $a = 0{,}034$ bestimmt war — zum Zahlenwerthe $\gamma' = (n + 5)\,0{,}034$ führte. Da die Uebereinstimmung der so berechneten Werthe mit den beobachteten im Allgemeinen um so vollständiger ist, je mehr ein Gas dem vorausgesetzten vollkommenen Gaszustande sich nähert, da ferner aus den entwickelten Gleichungen abgeleitete anderweitige Zahlenwerthe mit Beobachtungsresultaten in Einklang stehen; so erscheinen die in einfacher Form sich darstellenden Ergebnisse vorstehender Betrachtungen nebst den daran geknüpften Folgerungen gerechtfertigt.

Giefsen, December 1866.

Ueber die Geschwindigkeit der Bewegungen der Atome;

von *Demselben.*

In vorstehender Abhandlung habe ich gezeigt, dafs die nach ihren verschiedenen Verrichtungen zu unterscheidenden drei Antheile der specifischen Wärme vollkommener Gase bei constantem Drucke, nämlich die Ausdehnungswärme, die Molecularbewegungswärme und die Atomenbewegungswärme, in dem constanten Verhältnisse von 2 : 3 : n stehen, wo n die Zahl der in dem Molecule enthaltenen Atome bedeutet. Da die Ausdehnungswärme zu äufserer Arbeit verwandt wird, so stellt sich der Gesammtwärmeinhalt eines Gases dar in der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecule und in der lebendigen Kraft der Bewegung der Atome innerhalb des Moleculs.

Nun ist aber der absolute Nullpunkt für vollkommene Gase zu -273^0 C., oder richtiger zu $-274{,}6^0$ C. *) unter der Voraussetzung bestimmt, dafs die Wärmeaufnahme eines Gases für gleiche Temperaturerhöhung gleich grofs ist. Daraus folgt, dafs die in einem Gase enthaltene Wärmemenge der absoluten Temperatur proportional sein mufs, und dafs die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecule zur lebendigen Kraft der Bewegungen der Atome innerhalb des Moleculs in demselben Verhältnisse steht, wie die Molecularbewegungswärme zur Atomenbewegungswärme, nämlich in dem Verhältnisse von 3 : n.

Betrachten wir zunächst solche Gase, für welche sich die zu untersuchenden Beziehungen am Einfachsten gestalten.

*) Ad. Dronke, Pogg. Ann. CXIX, 392. 1863.

Es sind diefs die einfachen Gase, welche zwei gleiche Atome im Molecule enthalten, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff; für sie ist das besagte Verhältnifs = 3 : 2 und die — bezüglich der Art der Bewegung nachher noch näher zu deutende — Geschwindigkeit der beiden Atome gleich grofs anzunehmen.

Es sei nun u die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung des Moleculs (für die Secunde ausgedrückt in Metern), v die Geschwindigkeit der beiden Atome. Da die Summe der gleichen Massen beider Atome gleichbedeutend ist mit der Masse des Moleculs, so verhalten sich die bezüglichen lebendigen Kräfte wie die Quadrate der Geschwindigkeiten, folglich

$$\frac{v^2}{u^2} = \frac{2}{3}, \text{ woraus } v = u\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{,}8165 \,.\, u.$$

Nun ist nach Clausius *) die mittlere **) Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung irgend eines Gasmoleculs

$$u = 485^m \sqrt{\frac{273 + t}{273\,\varrho}},$$

worin t die Temperatur und ϱ das specifische Gewicht des betreffenden Gases bedeutet. Der hier um 273° C. unter dem Eispunkt angenommene absolute Nullpunkt der Wärme ist, wie oben bemerkt, richtiger um 274,6° C. unter den Eispunkt zu setzen. Es ergiebt sich sonach die Atomgeschwindigkeit

$$v_t = 0{,}8165 \,.\, 485^m \sqrt{\frac{274{,}6 + t}{274{,}6\,\varrho}} \qquad (1).$$

Für 0° geht diese Gleichung über in

$$v_0 = 0{,}8165 \,.\, 485^m \sqrt{\frac{1}{\varrho}} = \frac{396^m}{\sqrt{\varrho}} \qquad (2).$$

---

*) Pogg. Ann. C, 377. 1857.

**) Daselbst C, 372.

Hiernach ergeben sich für die Atomgeschwindigkeiten folgende für 0^0 geltende Zahlen :

	Geschwindigkeit eines Atoms	eines Moleculs (nach Clausius)
für Sauerstoff	376m	461m
„ Stickstoff	402	492
„ Wasserstoff	1506	1844

Welcher Art ist nun die Bewegung der Atome? Ein der Bewegung der Molecule entsprechendes, so zu sagen regelloses Umherfahren der Atome innerhalb der Sphäre ihres Moleculs läfst sich schon aus dem Grunde nicht annehmen, weil sonst zusammengesetztere metamere Gase fortwährend in einander übergehen müfsten und man beim Erkalten flüssige Mischungen aller möglichen metameren Verbindungen erhalten müfste, was erfahrungsmäfsig nicht der Fall ist. Man ist defshalb genöthigt, ein Gegen- und Auseinanderschwingen der Atome anzunehmen. Damit dieses stattfinden kann mufs die gegenseitige Abstofsung zweier Atome mit wachsender Entfernung stärker abnehmen als ihre Anziehung. Die Gleichgewichtslage ist dann diejenige Entfernung, in welcher sich Anziehung und Abstofsung im Gleichgewichte halten, sich wechselseitig aufheben. Die oben bestimmte, für die lebendige Kraft der Bewegung eines Atoms in Betracht zu ziehende Geschwindigkeit ist diejenige, welche einem Atom beim Durchschreiten der Gleichgewichtslage zukommt, ist die s. g. Vibrationsintensität. Mit der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit in der Gleichgewichtslage nach Gleichung (1) proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur zu, und zugleich wächst auch die Schwingungsweite. (Nebenbei bemerkt läfst sich hiernach auch einsehen, dafs jede Verbindung durch Hitze zersetzbar sein mufs, indem bei fortwährender Vermehrung der lebendigen Kraft der Atomenbewegung und damit verbundener Vergröfserung der

Schwingungsweite die anziehenden Kräfte von einer gewissen Grenze ab nicht mehr im Stande sein werden, die betreffenden Atome innerhalb der Sphäre des Moleculs zurückzuhalten.) Die Geschwindigkeit der beiden Atome wird von der Gleichgewichtslage aus bei gegenseitiger Annäherung wegen des fortwährend wachsenden Uebergewichts der Abstofsung rasch aber stetig bis zu Null abnehmen; dann kehren die Atome um und werden durch die bis zur Gleichgewichtslage beschleunigend wirkende Abstofsung in dieser wieder ihre ursprüngliche Geschwindigkeit, aber in entgegengesetzter Richtung, erlangt haben. Diese nimmt nun beim weiteren Auseinandergehen nach der gröfsten Abweichung hin wegen der fortwährend zu stärkerem Uebergewicht gelangenden Anziehung rasch bis zu Null ab; es erfolgt dann unter demselben Einflufs die umgekehrte Bewegung. Beim Eintreten in die Gleichgewichtslage haben die Atome wieder ihre ursprüngliche Geschwindigkeit erlangt, deren Quadrat (denselben Körper vorausgesetzt) der in der Bewegung der Atome sich darstellenden Wärmemenge proportional ist.

Weniger einfach gestalten sich die Bewegungsverhältnisse der Atome, wenn, wie das meistens der Fall ist, das Molecul aus mehreren und nicht gleichartigen Atomen zusammengesetzt ist. Da jedoch auch für diese verwickelteren Fälle die gesammte lebendige Kraft der Atomenbewegungen der Atomenzahl proportional ist, so hat man die lebendigen Kräfte der einzelnen Atome als wenigstens im Ganzen gleich grofs anzunehmen. Die dem in der Bewegung eines Atoms sich darstellenden Wärmeinhalte entsprechende Geschwindigkeit ist diejenige, die dem Atom zukommt, wenn die auf dasselbe einwirkenden anziehenden und abstofsenden Kräfte sich das Gleichgewicht halten würden; es ist diefs ebenfalls die als Vibrationsintensität zu bezeichnende Geschwindigkeit.

Man hat also, wenn v' und v'' diese Geschwindigkeiten zweier Atome, N' und N'' deren Massen bezeichnen :

$$\frac{1}{2} N'v'^2 = \frac{1}{2} N''v''^2, \text{ woraus } v'' = v' \sqrt{\frac{N'}{N''}}.$$

Nun ist nach Gleichung (1) für Wasserstoff, dessen $\varrho = 0{,}0692$:

$$v_t' = 0{,}8165 \cdot 485^m \sqrt{\frac{274{,}6 + t}{274{,}6 \cdot 0{,}0692}},$$

folglich für jedes andere Atom

$$v_t'' = 0{,}8165 \cdot 485^m \sqrt{\frac{(274{,}6 + t)\, N'}{274{,}6 \cdot 0{,}0692\, N''}}$$

$\frac{N'}{N''}$ ist aber zugleich das Verhältnifs der Atomgewichte, und da dasjenige des Wasserstoffs = 1 ist, so ist hier $\frac{N'}{N''} = \frac{1}{N''}$. Mithin hat man, wenn N im Allgemeinen das Atomgewicht irgend eines einfachen Körpers, bezogen auf das des Wasserstoffs = 1, bezeichnet, als Geschwindigkeit eines Atoms desselben in gasförmigen Verbindungen :

$$v_t = 0{,}8165 \cdot 485^m \sqrt{\frac{274{,}6 + t}{274{,}6 \cdot 0{,}0692\, N}} \qquad (3).$$

Für 0° geht diese Gleichung über in

$$v_0 = 0{,}8165 \cdot 485^m \sqrt{\frac{1}{0{,}0692 \cdot N}} = \frac{396^m}{\sqrt{0{,}0692 \cdot N}} = \frac{1506^m}{\sqrt{N}} \qquad (4).$$

So wäre z. B. die Geschwindigkeit eines Kohlenstoffatoms in einer gasförmigen Verbindung von 0° (etwa im Grubengas CH_4 oder Aethylen C_2H_4) :

$$v_0 = \frac{1506^m}{\sqrt{12}} = 435^m.$$

Die Gleichung (3) besagt, *dafs demselben Atom in allen seinen gasförmigen Verbindungen für gleiche Temperaturen gleiche*, nach ihr zu berechnende, *Geschwindigkeit beziehungsweise Vibrationsintensität zukommt*; diese Gleichung besagt ferner, *dafs die Geschwindigkeit oder Vibrationsintensität*

der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur direct und der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist.

Es liegt bis jetzt kein zwingender Grund vor, anzunehmen, dafs die Geschwindigkeit der Bewegung der Atome innerhalb des Moleculs in flüssigen und festen Körpern bei derselben Temperatur eine andere sei, als in gasförmigen Körpern, und es kann defshalb vorläufig die Berechtigung nicht abgesprochen werden, die Giltigkeit der Gleichung (3) auch auf die Atome flüssiger und fester Körper auszudehnen.

Giefsen, 5. März 1867.

Ueber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs u. a. auf das Aethyl- und Methylcyanür; von *A. Gautier* *).

Einwirkung der Wasserstoffsäuren. — Läfst man einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases durch reines Aethylcyanür streichen, so löst sich jenes Gas in ziemlicher Menge, ohne jedoch anscheinend eine Verbindung einzugehen, selbst wenn man die Lösung in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, in welchem Falle sie theilweiser Veränderung unterliegt. Aber bei nachheriger Destillation geht der gröfste Theil der Flüssigkeit wieder bei 96,7° über, welche Temperatur nach meinen Versuchen der wahre Siedepunkt des reinen gewöhnlichen Aethylcyanürs ist. — Indessen bleibt ein kleiner Theil der Flüssigkeit als syrupdicker Rückstand

*) Compt. rend. LXIII, 920.

in der Retorte. Diefs liefs mich vermuthen, dafs der Beginn einer Verbindung stattgefunden habe; und wirklich auch sieht man, wenn man die Lösung von Chlorwasserstoffgas in Aethylcyanür in einen Kolben eingeschmolzen stehen läfst, nach Verlauf eines Monats oder später (je nach der Jahreszeit) in der Flüssigkeit Krystalle erscheinen, deren Menge allmälig zunimmt, so dafs zuletzt die Flüssigkeit zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt. — Diese Substanz kann leicht in der Art gereinigt werden, dafs man sie in Alkohol oder siedendem Wasser löst und die Lösung im leeren Raume krystallisiren läfst. Ich gebe im Folgenden die Analyse der aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle, namentlich um zu zeigen, wie wenig veränderlich unter diesen Umständen diese Verbindung, im Vergleich zu den Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit Brom- und Jodwasserstoff, ist :

	berechnet nach C_6H_5N, HCl	gefunden
Kohlenstoff	39,34	38,74
Wasserstoff	6,55	6,95
Stickstoff	15,30	15,83
Chlor	38,77	38,65.

Die geringen Abweichungen zwischen der Analyse und der Berechnung beruhen darauf, dafs nach ziemlich (etwa acht Tage) langer Berührung der Verbindung mit Wasser sich etwas Propionsäure und Chlorammonium gebildet hatten, gemäfs der Gleichung :

$$C_6H_5N, HCl + 2H_2O = NH_4Cl + C_6H_6O_2;$$

die analysirte Substanz war also mit Spuren von Chlorammonium verunreinigt.

Die hier untersuchte Verbindung entspricht gleichen Volumen Chlorwasserstoff und Aethylcyanür, wie bei der Cyanwasserstoffsäure, und hat zur Formel :

$$C_6H_5N + HCl = C_6H_6NCl.$$

Die Krystalle scheinen dem klinorhombischen System anzugehören; sie sind sehr wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Die wässerige Lösung verändert sich weniger bei dem Kochen als bei längerem Stehen, und gemäfs der oben gegebenen Gleichung. — Diese Krystalle schmelzen bei 121° zu einer farblosen zähen Flüssigkeit. Aber schon bei 95° erweichen sie, und bei längerem Erhalten auf der letzteren Temperatur werden sie zu einer bernsteingelben öligen Flüssigkeit, welche angenehm ätherartig riecht, und in diesem Rückstand ist der Stickstoffgehalt vergröfsert. — Bei starkem Erhitzen zersetzen sich diese Krystalle und verbrennen sie an der Luft, unter Hinterlassung von kaum einer Spur von Kohle. Aber wenn sie auch nur wenige Minuten bei ihrer Schmelztemperatur erhalten wurden, scheinen sie schon Veränderung erlitten zu haben, denn aus der Lösung krystallisiren sie dann nur theilweise und erst nach langer Zeit wieder. — Diese Substanz zieht das Wasser aus der Luft nur sehr wenig an.

Bei den von Gal und von mir veröffentlichten Untersuchungen *) konnten wir die entsprechende Verbindung der Cyanwasserstoffsäure mit Chlorwasserstoffsäure nicht erhalten; aber ich hoffe, dafs, wie für die Bildung der Verbindung C_3H_5N, HCl, so auch für die Vereinigung der beiden eben genannten Körper eine sehr lange Dauer der Einwirkung derselben auf einander die Bedingung des Gelingens des Versuches abgeben wird.

Wasserfreie Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure verbinden sich mit erkaltetem Aethylcyanür und Methylcyanür augenblicklich. Die Verbindung der Jodwasserstoffsäure mit Aethylcyanür geht sogar so energisch vor sich, dafs die dabei stattfindende Erhitzung, wenn man ihr nicht entgegenwirkt, die Substanz verändern oder sie verflüchtigen kann.

*) Diese Annalen CXXXVIII, 36.

Jedenfalls wird die Flüssigkeit zu einer weifsen krystallinischen Masse, die sich aber an der Luft rasch bräunt und mit grofser Begierde Wasserdampf anzieht. Ich habe noch nicht die Analyse aller dieser Verbindungen vollständig ausgeführt, aber immerhin hat ihre Untersuchung mich belehrt, dafs die Einwirkung der Brom- und der Jodwasserstoffsäure weniger einfach vor sich zu gehen scheint, als die der Chlorwasserstoffsäure, und dafs, ungeachtet der grofsen Analogie dieser drei Säuren, sich hier Gemische mehrerer Bromwasserstoffsäure- oder Jodwasserstoffsäureverbindungen bilden.

Alle diese Körper verändern sich äufserst leicht, namentlich in der Wärme. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol und zersetzen sich in diesen Lösungen allmälig. Aether löst sie in geringer Menge. Bei dem Erhitzen verändern sich diese Bromwasserstoffsäure- und Jodwasserstoffsäureverbindungen, während ein Theil des Productes schon unterhalb 100° sich verflüchtigt und wieder krystallisirt; zugleich färbt sich die flüssig gewordene Substanz stark gelb oder braun, in Folge davon, dafs Brom oder Jod frei geworden sind.

Einwirkung verschiedener saurer und wasserfreier Chlorverbindungen. — Um die Constitution der Reste C_2H_3 und C_3H_5 zu untersuchen, welche in das Methylcyanür und Aethylcyanür eingehen, habe ich versucht, das Chlorbor mit dem Aethylcyanür zu vereinigen, indem ich hoffte, in dieser Weise den Körper C_3H_5N, BCl_3 zu erhalten und ihn dann durch gemäfsigtes Erhitzen zu BN (Stickstoffbor) und $C_3H_5Cl_3$ zu spalten, welche letztere Verbindung mit dem Trichlorhydrin, der Chlorverbindung des gechlorten Propylens und dem Allyltrichlorid identisch oder isomer wäre. Der erste Theil dieser Untersuchungen ist bereits ausgeführt. Das Chlorbor vereinigt sich in der That mit grofser Lebhaftigkeit mit dem Aethylcyanür; es bilden sich auf diese Art weifse Krystalle,

welchen; nach einem synthetischen Versuch, die Formel C_3H_5N, BCl_3 zukommt. Diese Substanz krystallisirt in geraden rhombischen Prismen. Erhitzt schmilzt sie ohne sich bemerklich zu verändern, und sie kann sich selbst grofsentheils verflüchtigen; es bleibt eine kleine Menge fixen Rückstandes, in Folge der Zersetzung eines kleinen Theiles der Substanz. Erhitzt man rascher, so entwickeln sich sauer und cyanartig riechende Dämpfe, und die Veränderung der Substanz ist beträchtlicher. — Bei Behandlung mit Wasser wird diese Substanz augenblicklich zersetzt gemäfs der Gleichung :

$$C_3H_5N, BCl_3 + 3H_2O = 3HCl + BH_3O_3 + C_3H_5N.$$

Eine ähnliche Verbindung erhält man mit dem Brombor. Diese beiden Verbindungen sind der bereits bekannten und beschriebenen Verbindung C_3H_5N, PCl_3 ganz vergleichbar.

Das Aethylcyanür verbindet sich endlich auch noch mit dem Acetylbromür und dem Acetylchlorür.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs. — Ein Strom von wohlgetrocknetem Schwefelwasserstoffgas scheint zuerst nicht auf diese Körper einzuwirken, aber die Erfahrung, dafs eine lange Zeit nöthig ist um die Chlorwasserstoffsäureverbindung sich bilden zu lassen, liefs mich hoffen, dafs auch die Schwefelwasserstoffverbindung bei längerer Einwirkung sich bilden werde. Diese Erwartung bestätigte sich auch. Um die letztere Verbindung zu erhalten, hänge ich in einen Kolben, welcher Aethylcyanür enthält, mittelst eines Platindrahts ein Glasröhrchen, welches Mehrfach-Schwefelwasserstoff enthält; letzteres ist eine fortdauernde Quelle für die Entwickelung von trockenem Schwefelwasserstoff. Der Kolben wird zugeschmolzen; nach acht Tagen sieht man kleine durchsichtige, das Licht stark brechende würfelförmige Krystalle an den Wandungen des Kolbens sich bilden. Diese Krystalle, von welchen ich noch nicht eine zur vollständigen Analyse hinreichende Menge erhalten konnte, entsprechen sehr wahr-

scheinlich der Formel C_3H_5N, H_2S, welche der der oben beschriebenen Chlorwasserstoffsäureverbindung C_3H_5N, HCl analog wäre.

Ich werde nächstens das, was in dieser Mittheilung noch unbeendigt blieb, vervollständigen, und auch bald die Verfahren beschreiben, nach welchen ich das Methyl- und das Aethylcyanür rein erhalten konnte, und da auch die Resultate meiner Untersuchungen über eine neue Klasse von Körpern mittheilen, welche neue Isomere dieser Aetherarten zu sein scheinen.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

37) Ueber Oenanthyliden und Capryliden; von *E. Rubien.*

In einer 1857 veröffentlichten Arbeit *) über das Oenanthylenchlorür beschrieb Limpricht einen bei anhaltendem Erhitzen desselben mit weingeistigem Kali entstehenden Kohlenwasserstoff C_7H_{12}, und machte auf die interessanten Resultate aufmerksam, welche ein weiterer Verfolg dieser Reaction wahrscheinlich ergeben würde. Bekanntlich sind in neuerer Zeit die dem Kohlenwasserstoff C_7H_{12} homologen Verbindun-

*) Diese Annalen CIII, 84.

gen auf gleiche Weise dargestellt worden, und ich werde im Folgenden diese Reihe durch Beschreibung des *Oenanthyliden*, C_7H_{12} und *Capryliden*, C_8H_{14}, noch vervollständigen.

1. *Oenanthyliden.* — Das zu diesen Versuchen angewandte Oenanthylenchlorür wurde durch Zersetzung von Oenanthol mit Phosphorchlorid dargestellt und das zwischen 186 und 190° Siedende zu den Versuchen genommen. Es wurde mit dem doppelten Volum einer concentrirten weingeistigen Kalilösung in einer Retorte am umgekehrten Liebig'schen Kühler 12 Stunden gekocht, der Inhalt der Retorte dann mit Wasser versetzt, das sich abscheidende Oel gesammelt, wieder auf die angegebene Weise behandelt und diese Operation so oft wiederholt, als sich noch bedeutendere Mengen von Chlorkalium absetzten, was nach 4 bis 5 Tagen nicht mehr der Fall war. — Das Oel wurde darauf mit dem doppelten Volum an weingeistigem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, nach 12stündigem Erhitzen der Inhalt mit Wasser vermischt und das abgehobene Oel noch fünf- bis sechsmal ebenso behandelt. Endlich wurde es mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer destillirt, wobei nur der unter 120° siedende Theil zurückgestellt, das höher Siedende dagegen den oben beschriebenen Operationen wiederholt unterworfen wurde.

Die nun folgende fractionirte Destillation des unter 120° Siedenden ist im höchsten Grade zeitraubend und bei dem leichten Verdampfen der Flüssigkeit mit so grofsem Verlust an Material verknüpft, dafs wenn man nicht grofse Quantitäten in Arbeit nimmt, es fast unmöglich ist, den Kohlenwasserstoff rein darzustellen. Das bei 106 bis 108° Siedende wurde als reines Oenanthyliden angesehen.

Das Oenanthyliden ist ein wasserhelles, leichtflüssiges Liquidum, intensiv lauchartig riechend, leichter als Wasser und zwischen 106 und 108° siedend; schon bei gewöhnlicher

Temperatur verflüchtigt es sich schnell. Es brennt mit rufsender Flamme und löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol.

1. 0,168 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,54 Kohlensäure und 0,182 Wasser.
2. 0,151 Grm. gaben ebenso 0,4855 Kohlensäure und 0,1675 Wasser.

Berechnet nach der Formel C_7H_{12}			Gefunden	
			1.	2.
C	84	87,5	87,5	87,6
H	12	12,5	12,0	12,3
	96	100,0.		

Durch Erhitzen mit reinem Natriumalkoholat auf 150° im zugeschmolzenen Rohr wurde noch eine Spur Chlor gefunden, woraus sich der etwas zu niedrige Wasserstoffgehalt erklärt.

Brom wirkt mit Heftigkeit auf das Oenanthyliden unter Bildung von $C_7H_{12}Br_2$, dessen Reindarstellung jedoch nicht gelang. Bei Behandlung mit überschüssigem Brom im Sonnenlichte, so lange sich noch Bromwasserstoff entwickelt, entsteht die *Verbindung* $C_7H_{10}Br_4$. Sie wurde mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und durch Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure wieder abgeschieden. So gereinigt ist sie ein gelbliches, fenchelartig riechendes Oel, schwerer als Wasser, nicht unzersetzt destillirbar, leicht in Aether und Benzol, schwer in Weingeist löslich.

1. 0,3015 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,223 Kohlensäure und 0,081 Wasser.
2. 0,224 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,406 Bromsilber.
3. 0,325 Grm. gaben ebenso 0,586 Bromsilber.

Berechnet nach d. Formel $C_7H_{10}Br_4$			Gefunden		
			1.	2.	3.
C	84	20,3	20,2	—	—
H	10	2,4	2,9	—	—
Br	320	77,3	—	77,0	76,8
	414	100,0.			

Natrium wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Erwärmen jedoch so heftig, dafs Entzündung eintritt. In Benzol gelöst ist die Einwirkung nicht so stürmisch. Weingeistiges Kali zersetzt es beim Kochen langsam unter Abscheidung von Bromkalium, auf Zusatz von Wasser fällt dann ein schwach lauchartig riechendes Oel.

2. *Caprylíden.* — Ich gebe hier zugleich die Beschreibung einiger noch nicht genau bekannter Verbindungen, welche zur Darstellung des Caprylidens dienten.

Caprylenbromür. — Man erhält es am Zweckmäfsigsten folgendermafsen. Mittelst eines zu einer feinen Spitze ausgezogenen Hebers läfst man Brom auf den Boden einer fortwährend geschüttelten Flasche fliefsen, in welcher sich Caprylen mit Wasser befindet, und kühlt zur Mäfsigung der Einwirkung von aufsen mit Wasser ab. Ist alles Caprylen zu Boden gesunken, so fügt man noch einen Ueberschufs von Brom hinzu, läfst die Flasche unter häufigem Umschütteln 12 Stunden stehen, wascht mit sehr verdünnter Natronlauge, darauf mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. Es ist wichtig, die Natronlauge sehr verdünnt anzuwenden, da leicht eine Zersetzung des Caprylenbromürs erfolgt. — Es ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, nicht unzersetzt destillirbar, sondern schon bei 150° unter Bromwasserstoffentwickelung sich dunkel färbend. In Aether und Benzol ist es leicht, in Weingeist schwer löslich.

0,324 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,417 Kohlensäure und 0,1768 Wasser.

0,190 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,264 Bromsilber.

Berechn. nach d. Formel $C_8H_{16}Br_2$			Gefunden
C	96	35,2	35,1
H	16	5,9	6,0
Br	160	58,9	59,1
	272	100,0.	

Natrium wirkt in der Kälte kaum ein, beim Erwärmen findet plötzlich heftige Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium statt. Weingeistiges Kali wirkt schon in der Kälte sehr energisch unter Bildung von Bromkalium, Capryliden und Bromcaprylen.

Bromcaprylen. — Das Caprylenbromür wird in einem Kolben so lange mit einer concentrirten weingeistigen Kalilösung vermischt, als noch Abscheidung vom Bromkalium erfolgt, das mit Wasser abgeschiedene Oel dann am umgekehrten Kühler mit weingeistigem Kali gekocht, und wenn das Volum des Bromkaliums nicht mehr zuzunehmen scheint, wieder mit Wasser abgeschieden und nach dem Troeknen mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen. Eine geringe Menge geht unter 150° über (Capryliden), das Meiste zwischen 175 und 192°, während darüber schon starke Zersetzung eintritt. Aus dem zwischen 175 und 192° siedenden Theile erhält man schliefslich das constant bei 185° siedende Bromcaprylen. — Es ist eine schwach lauchartig riechende Flüssigkeit, die etwas schwerer als Wasser ist und sich in Weingeist, Aether und Benzol leicht löst.

0,240 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,4395 Kohlensäure und 0,177 Wasser.

0,2425 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,240 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_8H_{15}Br$		Gefunden
C	96	50,2	50,1
H	15	7,9	8,1
Br	80	41,9	42,1
	191	100,0.	

Natrium wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme heftig ein. Weingeistiges Kali bewirkt erst bei anhaltendem Kochen Zersetzung. Brom vorsichtig zu der gut gekühlten Verbindung gesetzt bildet ein süfslich riechendes Oel von der Zusammensetzung $C_8H_{15}Br_3$.

1. 0,297 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,480 Bromsilber.
2. 0,318 Grm. gaben ebenso 0,512 Bromsilber.

Die Formel $C_8H_{15}Br_3$ verlangt		Gefunden 1.	2.
Br	68,4	68,6	68,5.

Ueberschüssiges Brom bildet im Sonnenlicht $C_8H_{14}Br_4$.

Capryliden. — Die Bildung desselben aus Caprylenbromür und weingeistigem Kali erfolgt schon bei anhaltendem Kochen im offenen Gefäfse; schneller gelangt man jedoch zum Ziele durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 130°. Aus dem unreinen Producte, das wie beim Oenanthyliden beschrieben ist gewonnen wird, scheidet man durch fractionirte Destillation das zwischen 133 und 134° siedende Capryliden.

Es ist ein farbloses, schwach lauchartig riechendes Liquidum, leichter als Wasser und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

1. 0,094 Grm. lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,298 Kohlensäure und 0,110 Wasser.
2. 0,112 Grm. gaben ebenso 0,358 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

Berechnet nach der Formel C_8H_{14}			Gefunden 1.	2.
C	96	87,2	87,1	87,1
H	14	12,8	13,0	12,9
	110	100,0.		

Mit Brom vereinigt es sich mit Heftigkeit zur *Verbindung* $C_8H_{14}Br_4$. Zur Darstellung verfährt man genau wie beim Caprylenbromür beschrieben ist und erhält ein farbloses, angenehm fruchtartig riechendes Oel, das nicht unzersetzt destillirbar ist und sich in Aether und Benzol leicht, in Weingeist schwer löst.

1. 0,294 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,2875 Kohlensäure und 0,0945 Wasser.
2. 0,1555 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,272 Bromsilber.
3. 0,213 Grm. gaben ebenso 0,375 Bromsilber.

	Berechnet nach d. Formel $C_8H_{14}Br_4$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C	96	22,4	22,0	—	—
H	14	3,2	3,3	—	—
Br	320	74,4	—	74,4	74,7
	430	100,0.			

Natrium wirkt auf die Benzollösung dieser Verbindung in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich heftig ein. — Beim Erwärmen mit weingeistigem Kali tritt sehr plötzlich Zersetzung ein, so dafs zur Vermeidung von Verlusten nur kleine Mengen auf einmal zu diesem Versuch angewandt werden dürfen. Hat man das mit Wasser abgeschiedene Oel noch 6 Stunden mit weingeistigem Kali gekocht, so geht nach dem Entwässern die gröfste Menge zwischen 190 und 235° über, alsdann beginnt heftiges Aufschäumen und es bleibt in der Retorte eine theerartige Masse.

Aus dem zwischen 190 und 235° Siedenden wurde durch fractionirte Destillation eine bei 203 bis 205° siedende Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{11}Br$ abgeschieden, die stark lauchartig riecht, schwerer als Wasser ist und sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol löst.

1. 0,2505 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,472 Kohlensäure und 0,143 Wasser.
2. 0,201 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,200 Bromsilber.
3. 0,217 Grm. gaben ebenso 0,217 Bromsilber.

	Berechnet nach d. Formel $C_8H_{11}Br$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C	96	51,3	51,3	—	—
H	11	5,9	6,3	—	—
Br	80	42,8	—	42,3	42,5
	187	100,0.			

Von Natrium wird sie in der Kälte nicht, beim Erwärmen mit Heftigkeit zersetzt. Brom entwickelt daraus Bromwasserstoff.

Es gelang mir nicht, aus der unter 190° siedenden Flüssigkeit, welche bei der Darstellung der Verbindung $C_8H_{11}Br$ erhalten war, den Kohlenwasserstoff C_8H_{10} abzuscheiden; die Menge derselben war zu gering, um oft genug zu fractioniren.

38) Ueber Trichlordracylsäure;

von *Paul Janasch.*

Das von Limpricht*) entdeckte feste, bei 75 bis 76° schmelzende Trichlortoluol wird beim Kochen mit einer Mischung von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure nur schwierig angegriffen; man darf die Schwefelsäure mit nicht mehr als dem gleichen Volum Wasser verdünnen, wenn überhaupt Oxydation eintreten soll, und dabei geht dann neben der Bildung der Trichlordracylsäure eine andere Zersetzung vor sich, bemerkbar an dem fortwährend in bedeutender Menge frei werdenden Chlor. Bei einem Versuche, bei welchem 12 Grm. reines Trichlortoluol mit 48 Grm. chromsaurem Kalium, 55 Grm. concentrirter Schwefelsäure und dem gleichen Volum Wasser 24 Stunden am umgekehrten Kühler gekocht worden waren, wurden nur 2,5 Grm. Trichlordracylsäure erhalten und waren 2 Grm. Trichlortoluol unzersetzt geblieben. — Zur Abscheidung der Trichlordracylsäure verdünnt man die anhaltend gekochte Mischung mit Wasser, destillirt das unzersetzt gebliebene Trichlortoluol mit den Wasserdämpfen ab, filtrirt den Destillationsrückstand und kocht das Ungelöste nach dem Zerreiben wiederholt sehr anhaltend mit Sodalösung aus. Aus dieser Lösung fällt Salz-

*) Diese Annalen CXXXIX, 326.

säure die Säure, welche zur Reinigung einigemal aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird.

Die Trichlordracylsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen glänzenden Nadeln, die nach dem Abpressen und Trocknen eine zusammenhängende, atlasglänzende Masse bilden. Sie schmilzt bei 160°. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser auch nur sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung sofort wieder ab.

0,2465 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,334 Kohlensäure und 0,042 Wasser.

0,2155 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,411 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_7H_3Cl_3O_2$		Gefunden
C	84	37,2	36,9
H	3	1,3	1,8
Cl	106,5	47,2	47,2
O	32	14,3	—
	225,5	100,0.	

Das *Baryumsalz* krystallisirt in langen Nadeln, die schon über Schwefelsäure Wasser verlieren und bei 100° getrocknet kein Krystallwasser mehr enthalten.

0,2235 Grm. des Salzes bei 100° getrocknet lieferten 0,0880 schwefelsaures Baryum.

	Die Formel $(C_7H_4Cl_3O_2)_2\overset{''}{Ba}$ verlangt	Gefunden
Ba	23,3	23,1.

Das *Silbersalz* ist ein voluminöser Niederschlag.

39) Ueber Trixylylamin;

von *Demselben.*

Bei circa 200° siedendes Chlorxylol wurde 24 Stunden mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, dann durch Destillation das überschüssige weingeistige Ammoniak, durch Schütteln mit Wasser Salmiak entfernt und das vom Wasser getrennte Oel nach Zusatz von Salzsäure mit Aether versetzt. Der Aether löste eine grofse Menge eines noch nicht untersuchten nicht basischen Oels, während er eine zum Theil aus salzsaurem Trixylylamin bestehende Salzmasse zurück liefs. Letztere wurde in heifsem Weingeist gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Zuerst schied sich das salzsaure Trixylylamin ab, später kamen andere Krystallisationen, welche wahrscheinlich Bi- und Monoxylylamin enthalten, und zuletzt bleibt eine syrupförmige, nicht krystallisirende Mutterlauge.

Das *salzsaure Trixylylamin* bildet sehr kleine, glänzende, häufig concentrisch vereinigte Nadeln, die bei 203 bis 204° schmelzen, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem viel weniger, in Wasser und Aether nicht löslich sind.

1. 0,224 Grm. lieferten in weingeistiger Lösung mit Silberlösung gefällt 0,091 Chlorsilber.
2. 0,306 Grm. gaben ebenso 0,1175 Chlorsilber.
1. 0,1720 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,492 Kohlensäure und 0,1235 Wasser.
2. 0,2055 Grm. gaben ebenso 0,594 Kohlensäure und 0,1425 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $(C_8H_9)_3N$, HCl		Gefunden	
			1.	2.
C	288	78,7	78,0	78,8
H	28	7,6	7,9	7,7
N	14	4,0	—	—
Cl	35,5	9,7	10,0	9,5
	365,5	100,0.		

Beim Erwärmen der salzsauren Verbindung mit verdünnter Natronlauge scheidet sich das *Trixylylamin* als dickflüssiges Oel ab, das eigenthümlich riecht, schwerer als Wasser ist, bei — 15° nicht fest wird und beim Kochen mit Wasser sich nicht verflüchtigt. — Die weingeistige Lösung dieser Base giebt mit Salpetersäure vermischt das *salpetersaure Trixylylamin*, welches in kleinen glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, bei 122° schmilzt, in kaltem Weingeist wenig, in heifsem leichter löslich ist.

---

40) Ueber ein Chlorderivat des Toluols;

von *O. Pieper.*

Aus dem mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol setzen sich beim Stehen Krystalle ab, die nach dem Abpressen und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff ziemlich grofse, vollkommen durchsichtige farblose Prismen bilden. Sie schmelzen bei 150° und erstarren erst wieder in viel niedrigerer Temperatur; bei stärkerem Erhitzen im Probirröhrchen destilliren sie scheinbar unzersetzt, das Destillat erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. In Wasser sind sie nicht, in kaltem Weingeist schwer, in heifsem etwas leichter, noch leichter in Aether und in der Wärme in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich.

1. 0,3815 Grm. lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,324 Kohlensäure und 0,064 Wasser.
2. 0,2095 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,644 Chlorsilber.
3. 0,4095 Grm. gaben ebenso 1,253 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_7H_6Cl_8$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C	84	22,6	23,1	—	—
H	6	1,7	1,9	—	—
Cl	284	75,7	—	75,9	75,7
	374	100,0.			

Dieselbe oder eine isomere Verbindung hat schon Deville unter Händen gehabt.

Von Wasser oder Weingeist wird diese Verbindung selbst bei 16stündigem Erhitzen auf 200° nur unvollkommen zersetzt; die gröfste Menge kann unverändert wieder gewonnen werden. — Mit concentrirtem weingeistigem Natron erwärmt sie sich dagegen bedeutend unter Abscheidung von Chlornatrium, und erhitzt man damit etwa 12 Stunden auf 110°, so ist die Zersetzung fast vollständig. Beim Vermischen mit Wasser fällt ein braunes Oel, aus dem sich beim Stehen noch Krystalle der ursprünglichen Verbindung absetzen, wenn nicht lange genug erhitzt wurde, und die wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure geringe Mengen einer krystallisirenden Säure.

Das braune Oel wird mit wenig kaltem Aether geschüttelt, wobei die darin suspendirten Krystalle ungelöst bleiben, und die beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Die bei weitem gröfste Menge geht zwischen 280 und 290° über, ist dann farblos und besitzt einen nicht gerade unangenehmen Geruch.

1. 0,266 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,350 Kohlensäure und 0,047 Wasser.
2. 0,488 Grm. mit Kalk geglüht gaben 1,1065 Chlorsilber.
3. 0,299 Grm. gaben ebenso 0,750 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_7H_4Cl_4$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C	84	36,5	36,1	—	—
H	4	1,7	1,9	—	—
Cl	142	61,8	—	61,7	61,4
	230	100,0.			

Verbindungen von derselben Zusammensetzung sind schon mehrfach beschrieben *), die aber alle in ihren Eigenschaften von der von mir untersuchten wesentlich abweichen.

Von den Krystallen, die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällt wurden, erhielt ich zu wenig, um sie mit Sicherheit zu erkennen. — In heifsem Wasser waren sie schwer, in Alkalien und Weingeist leicht löslich und setzten sich aus letzterem in schönen, büschelförmig vereinigten Nadeln ab; ihr Schmelzpunkt lag bei 203°.

0,126 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,194 Chlorsilber, entsprechend 37,6 pC. Chlor.

Bichlordracylsäure, $C_7H_4Cl_2O_2$, wofür ich sie halte, verlangt 37,2 pC. Chlor.

Die Entstehung von $C_7H_4Cl_4$ aus $C_7H_6Cl_8$ bei Behandlung mit weingeistigem Natron erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_6Cl_8 + 4\,NaHO = C_7H_4Cl_4 + 4\,NaCl + 3\,H_2O + O,$$

und der dabei auftretende Sauerstoff wirkt dann oxydirend unter Bildung der Bichlordracylsäure.

Greifswald, den 18. Januar 1867.

Zur Kenntnifs der Farbstoffe aus Steinkohlentheer;

von *G. de Laire*, *Ch. Girard* und *P. Chapoteaut* **).

Wir haben vor einiger Zeit ***) ein neues Verfahren beschrieben, nach welchem sich die Synthese des Diphenyl-

*) Vgl. diese Annalen CXXXIV, 57 und CXXXIX, 326.

**) Compt. rend. LXIII, 964.

***) Diese Annalen CXL, 344.

amins leicht ausführen läfst, indem man ein Monophenylaminsalz auf das Monophenylamin selbst einwirken läfst :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N, HCl = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N + HCl.$$

Diese Methode ist sehr allgemein und ermöglicht, wenn ein primäres Monamin gegeben ist, das zugehörige secundäre und selbst das tertiäre Monamin darzustellen. Wir wollen als Beispiel die Darstellung des Diäthylamins aus dem Aethylamin anführen, und auch die des Aethylanilins und des Methylanilins aus chlorwasserstoffsaurem Aethylamin oder Methylamin und Anilin. — Uebrigens wufste man schon lange, dafs bei der Darstellung des Aethylamins durch Einwirkung von Aethyljodür auf Ammoniak sich zugleich mit dem primären Monamin eine gewisse Menge der entsprechenden secundären und tertiären Monamine bildet; aber die Entstehung der letzteren war ausschliefslich der Fortsetzung der Einwirkung des überschüssigen Aethyljodürs auf das bereits gebildete primäre Monamin zugeschrieben worden. Man sieht jetzt, dafs sich zu dieser Einwirkung noch eine andere hinzufügt : die des bereits gebildeten primären Monamins auf das Salz desselben.

Wir hatten das Diphenylamin, das Ditoluylamin, das Phenyltoluylamin, das Aethylanilin und das Methylanilin in der Absicht darzustellen gesucht, das Gesetz kennen zu lernen, nach welchem die von dem Anilin und dem Toluidin sich ableitenden Farbstoffe entstehen. Hofmann hatte, als er das Diphenylamin entdeckte, schon auf die Eigenschaft dieser Base aufmerksam gemacht, bei dem Erhitzen mit einem oxydirenden Körper einen Farbstoff zu geben. Wir haben bemerkt, dafs auch das Phenyltoluylamin und das Ditoluylamin unter denselben Bedingungen Farbstoffe geben. Die Symmetrie, welche zwischen diesen Reactionen und der das Rosanilin hervorbringenden besteht, die Analogie zwischen der aus einem

Gemische von Diphenylamin und Ditoluylamin gebildeten blauen Substanz und dem triphenylirten Rosanilin, erschienen uns als Thatsachen, welche der Aufmerksamkeit wohl werth sind und einiges Licht auf die in einigen Punkten noch dunkle Entstehungsweise der Farbstoffe werfen können, die sich von dem Steinkohlentheer ableiten.

Bekanntlich erhält man bei der fabrikmäfsigen Darstellung des Rosanilins von dieser Substanz nur ein Gewicht, welches etwa der vierte Theil des Gewichtes des angewendeten Gemisches von Anilin und Toluidin ist. Allerdings erhält man bei der Destillation etwa 40 pC. Anilin, mit etwas Toluidin, welches der Einwirkung entgangen ist; aber auch wenn man dieser Menge Rechnung trägt, welche überhaupt kein Umwandlungsproduct entstehen liefs, beträgt doch das erhaltene Rosanilin immer höchstens nur die Hälfte von dem Gewichte des umgewandelten Toluidins und Anilins.

Zu der Bildung welcher Körper hat die andere, ohne nützliche Verwendung gebliebene Hälfte gedient? Zu der Bildung der Körper, welche man immer als Rückstände von der Darstellung des Rosanilins erhält, und welche als eine harzartig aussehende, in Wirklichkeit mit basischen Eigenschaften begabte, in der Farbe zwischen Violett und Fahl wechselnde Masse auftreten. Es ist leicht einzusehen, dafs diese Masse nicht lediglich Eine Substanz ist, sondern ein Gemische mehrerer; nur sind sie alle mit sich so nahe stehenden Eigenschaften begabt und in ihrem Verhalten so wenig von einander verschieden, dafs es fast als unmöglich erscheint, sie von einander zu scheiden, wenn sie gleichzeitig gebildet wurden.

Um sie zu untersuchen, haben wir sie also einzeln hervorzubringen und nach ihrer Darstellung sie zu reinigen und für sie in solcher Weise das Verhalten zu erkennen gesucht, dafs sich eine Schlufsfolgerung auf ihre Natur ziehen lasse.

Die Analyse hat uns nur dazu gedient, die in solcher Weise erhaltenen Resultate zu controliren; andere Dienste konnte sie nicht leisten, da die procentischen Zusammensetzungen dieser verschiedenen Substanzen sich alle sehr nahe kommen.

Auf diese Art sind wir, gestützt auf eine grofse Zahl von Versuchen deren Einzelnheiten hier keinen Platz finden können, zu folgenden Resultaten gekommen:

1) 3 At. reines Toluidin verlieren bei der Einwirkung irgend eines Wasserstoff entziehenden Agens 6 At. Wasserstoff, treten zusammen und lassen einen gelben basischen Farbstoff entstehen, welcher zu dem Toluidin in derselben Beziehung steht wie das Rosanilin zu einem bestimmten Gemische von Toluidin und Anilin.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}N_3 + 6\,H.$$

2) 3 At. reines Anilin verlieren bei der Einwirkung irgend eines Wasserstoff entziehenden Agens 6 At. Wasserstoff, treten zusammen und lassen einen violetten basischen Farbstoff entstehen, welcher in derselben Beziehung zu dem ihn erzeugenden Körper steht, wie das Rosanilin und die eben erwähnte gelbe Base zu den sie erzeugenden Körpern:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N_3 + 6\,H.$$

3) Diese neuen Basen, für welche wir die Bezeichnungen *Chrysotoluidin* und *Violanilin* vorschlagen, sind fähig, 3 Atome Wasserstoff gegen 3 Atome der Radicale Toluyl, Phenyl oder Aethyl auszuwechseln und neue gefärbte Producte entstehen zu lassen, welche zu ihnen in denselben Beziehungen stehen, wie die Phenyl-, Aethyl- oder Toluyl-Substitutionsproducte des Rosanilins zu dem Rosanilin:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}N_3 + 3\,C_{14}H_9N = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\;C_{14}H_7\\C_{14}H_6\;C_{14}H_7\\C_{14}H_6\;C_{14}H_7\end{matrix}\right\}N_3 + 3\,NH_3.$$

4) Wenn man die secundären Monamine : das Diphenyl-, Ditoluyl-, Methylphenyl-, Aethylphenyl-, Phenyltoluyl-, Methyltoluyl-, Aethyltoluylamin, der Einwirkung eines Wasserstoff entziehenden Körpers unterwirft, so verlieren 3 Molecule dieser secundären Monamine 6 At. Wasserstoff, treten zusammen und lassen so direct die substituirten Triamine des Rosanilins, des Chrysotoluidins und des Violanilins entstehen :

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\ C_{14}H_7\\C_{14}H_6\ C_{14}H_7\\C_{14}H_6\ C_{14}H_7\end{matrix}\right\}N_3 + 6\,H.$$

Die von uns ausgeführten Versuche bilden drei Reihen paralleler Reactionen, welche unter sich sowohl bezüglich des Resultates der Reaction als bezüglich der Art, wie sie vor sich geht, ähnlich sind :

1) Einwirkung eines oxydirenden Körpers auf ein primäres Monamin;

2) Einwirkung desselben oxydirenden Körpers auf das entsprechende secundäre Monamin;

3) Einwirkung des primären Monamins auf das von ihm sich ableitende Triamin.

Wie leicht zu ersehen, haben wir in dieser ganzen Arbeit nur die so scharfen und klaren Ansichten Hofmann's über das Rosanilin und das triphenylirte Rosanilin erweitert und verallgemeinert.

Ueber die Synthese eines Kohlenwasserstoffs und dessen Constitution;

von *C. Friedel* und *A. Ladenburg*.

(Im Auszuge der franz. Academie den 17. December 1866 mitgetheilt.)

Die Entdeckung der organischen Metallverbindungen, Verbindungen, die aus Metall und Alkoholradicalen bestehen, gab

ein Mittel, die Atomigkeit der Metalle zu ermitteln, welches, so lange man es nur mit einatomigen Radicalen und mit einem Atom Metall zu thun hatte, als untrüglich anerkannt werden mufs. Es entsprach z. B. einem zweiatomigen Metall die Verbindung $M(C_2H_5)_2$, einem dreiatomigen $M(C_2H_5)_3$, einem vieratomigen $M(C_2H_5)_4$.

Das Ebengesagte läfst sich auch auf Metalloïde ausdehnen, wie denn überhaupt kein streng chemischer Unterschied zwischen Metallen und Metalloïden gemacht werden kann. Die Formel des Siliciumäthyls $Si(C_2H_5)_4$ stellte so die Tetratomicität des Siliciums fest.

Umgekehrt läfst sich aber auch wieder schliefsen, dafs es theoretisch möglich ist, für jedes vieratomige Element eine Verbindung $M(C_2H_5)_4$ darzustellen, dafs deshalb der Theorie nach der Körper $C(C_2H_5)_4$ existiren mufs.

Auch andere Betrachtungen weisen auf die Existenz dieses Körpers hin: die Theorie über die Atomigkeit des Kohlenstoffs stützt sich wesentlich darauf, dafs in den Aethyl-, Butylverbindungen u. s. w. eine Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen wird, und zwar so, dafs sich eine Affinität eines Kohlenstoffatoms gegen eine Affinität eines anderen Kohlenstoffatoms bindet oder sättigt. Auf diese Hypothese und zahlreiche Thatsachen namentlich synthetischer Natur gestützt, gelang es, die Constitution einer grofsen Anzahl Verbindungen der fetten Reihe zu bestimmen. Bei denselben zeigte sich ein sehr einfaches Gesetz der Kohlenstoffaneinanderlagerung. Waren n Kohlenstoffatome A B C....N in der Verbindung enthalten, so war ihre Anordnung die folgende:

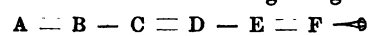
$$A - B - C - \ldots\ldots - N,$$

d. h. es war ein Kohlenstoffatom mit höchstens mit zwei anderen in Verbindung getreten, oder mit anderen Worten es hatten (n — 2) Kohlenstoffatome je zwei Affinitäten gegen

Kohlenstoff ausgetauscht, während 2 nur je mit einer Affinität durch Kohlenstoff gesättigt waren *).

Es ist diefs aber nicht die einzig mögliche Art der aus der Theorie der Tetratomicität des Kohlenstoffs folgenden Kohlenstoffaneinanderlagerung, und es ist auffallend, dafs obgleich Kekulé und Couper schon auf andere Möglichkeiten aufmerksam gemacht hatten, doch längere Zeit keine Versuche gemacht wurden, für Verbindungen, bei denen das oben aufgestellte Gesetz offenbar keine Gültigkeit hatte, ein anderes festzustellen.

Erst in der neuesten Zeit hat Kekulé die Ansicht aufgestellt, dafs in den aromatischen Verbindungen die Kohlenstoffatome sich derart sättigen, dafs sie abwechselnd zwei und eine Affinität austauschen, wobei er freilich noch die auf Thatsachen gegründete Annahme machte, dafs nur *Eine* solche Verbindung, das *Benzol*, existire. Für dieses läfst sich das Gesetz der Kohlenstoffaneinanderlagerung so darstellen :



Wie ersichtlich tauscht hier jedes Kohlenstoffatom drei Affinitäten gegen Kohlenstoff aus.

Etwas früher hatte Kolbe, namentlich durch Vergleichung der Alkohole mit den Ammoniumbasen, eine Klasse neuer Alkohole vorausgesagt. Seine Ansichten wurden durch die gleichzeitige Entdeckung des *Isopropylalkohols* und die spätere der *tertiären Alkohole* glänzend gerechtfertigt.

Ueberträgt man die Kolbe'sche Ausdrucksweise in die aus der Theorie der Atomigkeit der Elemente entstandene, so waren auch in den Kolbe'schen Alkoholen zwei Kohlenstoffatome nur durch je *eine* Affinität mit einander verbunden,

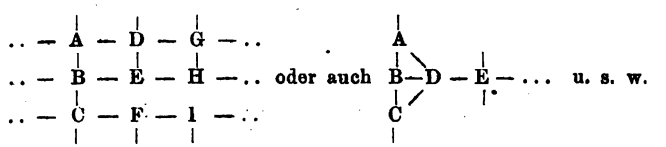
---

*) Eine solche Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome ist bisweilen eine *kettenartige* genannt worden und werden jetzt vielfach Verbindungen dieser Art als *normale* oder *primäre* bezeichnet.

allein es war in denselben ein Kohlenstoffatom vorhanden, das in directer Beziehung zu drei anderen Kohlenstoffatomen stand und zugleich mit der vierten Affinität die Hydroxylgruppe des Alkohols sättigte, oder mit anderen Worten: Kolbe sah Alkohole voraus, in denen ein Kohlenstoffatom vorhanden, das seine Affinitäten nur gegen Kohlenstoff und Sauerstoff ausgetauscht hatte.

Kolbe, vielleicht gerade durch seinen Ausgangspunkt, das Ammonium, verführt, richtete sein Augenmerk nur auf dasjenige Kohlenstoffatom, das in nächster Beziehung zum typischen Wasserstoff steht. Geht man von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus und dehnt die Betrachtungen auch auf andere Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffe aus, so erkennt man, dafs Klassen von Verbindungen existiren müssen, in welchen sich zwar zwei Kohlenstoffatome nur durch je eine Affinität sättigen, in denen aber trotzdem Kohlenstoffatome vorkommen, welche vier Affinitäten gegen andere Kohlenstoffatome ausgetauscht haben. Man sieht so die Existenz von Alkoholen voraus, die freilich, wenn man nur den basischen Kohlenstoff *) betrachtet, höchstens *tertiär* sein können, die aber in Beziehung auf ein anderes Kohlenstoffatom als *quaternäre* aufgefafst werden müssen.

Das allgemeine Gesetz für derartige Verbindungen läfst sich nicht mehr in einer Linie formuliren, sondern nimmt eine Fläche ein:



*) Basischer Kohlenstoff ist hier der Kürze wegen der genannt, der in directer Beziehung zum basischen Wasserstoff steht.

Als Typus dieser Klasse von Körpern kann der Kohlenwasserstoff $C(CH_3)_4$ aufgefafst werden, aus dem sich einerseits die heterologen Verbindungen, wie Aether, Alkohole und Säuren und andererseits homologe Verbindungen, wie $C(C_2H_5)_4$ ableiten lassen. Ferner reiht sich hier das Carbtetraphenyl $C(C_6H_5)_4$ an.

Diese Körper zeigen alle die Eigenthümlichkeit, ein Kohlenstoffatom zu enthalten, dessen vier Affinitäten durch Kohlenstoffaffinitäten gesättigt sind, welche übrigens auch bereits bekannte Körper, wie z. B. Toluol, besitzen. Es lassen sich aber auch Verbindungen voraussehen (und sind auch solche schon bekannt), in denen diefs bei zwei oder mehr Kohlenstoffatomen der Fall ist. Hierher gehört der vom Aethylwasserstoff sich ableitende Körper $C_2(CH_3)_6$.

Wir hatten es uns zur Aufgabe gemacht, das *Carbtetramethyl* darzustellen, und es ist uns auch wirklich gelungen, einen diesem sehr nahestehenden Körper, das *Carbdimethyldiäthyl*, zu erhalten.

Es scheint uns fast überflüssig, zu bemerken, dafs Alles, was wir über die Constitution unseres Kohlenwasserstoffs gesagt haben, hypothetischer Natur ist, und dafs nur die Art der Darstellung desselben, insofern dabei die Lagerung der Atome auch während der Reaction als eine *stabile* betrachtet wird *), einige Sicherheit für die Richtigkeit des Gesagten giebt. Freilich hoffen wir später, wenn wir die Reactionen des neuen Körpers genauer studirt haben, Beweise für diese Constitution bringen zu können, und namentlich die dem Kohlenwasserstoff entsprechende Tetracarbonsäure darzustellen, wodurch dann die Frage gelöst wäre.

---

*) Die Reaction selbst also nur in einem Umtausch gewisser Atome, aber nicht in einer Umlagerung der Atome besteht.

Die einfachste Methode, Körper von der gewünschten Art zu erhalten, schien uns, auf CCl_4, CS_2 u. s. w. Zinkmethyl oder Zinkäthyl einwirken zu lassen; dieses giebt übrigens nicht das gewünschte Resultat *). Wir änderten daher das Verfahren derart um, dafs wir statt der Zinkverbindungen der Alkoholradicale die Jodverbindungen derselben bei Gegenwart von Natrium, Natriumamalgam u. s. w. einwirken liefsen. Als wir hiermit auch nicht zum Ziele kamen, d. h. stets Verbindungen erhielten, welche noch Chlor resp. Schwefel enthielten, kamen wir auf die Idee, ein Chlorür zu benutzen, in welchem schon zwei Affinitäten des Kohlenstoffs gegen Methyl ausgetauscht sind. Als solches mufs das von Einem von uns dargestellte Methylchloracetol **) betrachtet werden, da demselben die rationelle Formel $C\begin{cases}CH_3\\Cl_2\\CH_3\end{cases}$ zugehört. Es gelang uns auch in der That, durch Einwirkung von Zinkäthyl auf dieses Chlorür einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_7H_{16} zu erhalten, der seiner Bildungsweise nach als $C\begin{cases}CH_3\\(C_2H_5)_2\\CH_3\end{cases}$ Carbdimethyldiäthyl aufgefafst werden mufs.

Bevor wir die Darstellung desselben beschreiben, wollen wir die Methode angeben, durch die wir uns das Chlorür des Acetons $C_3H_6Cl_2$ verschafften. Es entsteht durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Aceton zugleich mit gechlortem Propylen. Da demnach bei der Reaction Salzsäure entsteht und beide Producte, namentlich aber das letztere, sehr flüchtig ist, so leitet man das entweichende Gas durch mehrere kaltgehaltene Waschflaschen und schliefslich noch durch eine gekühlte Vorlage. Das Aceton läfst man

*) Vgl. Grabowski, diese Annalen CXXXVIII, 165.

**) Daselbst CXII, 286.

tropfenweise auf den Chlorphosphor fallen, wobei man besonders Anfangs abkühlen mufs, damit die Reaction nicht zu heftig wird. Zwischen den Waschflaschen und dem Chlorphosphor schaltet man einen leeren Kolben ein, damit bei manchmal eintretender Absorption das Wasser nicht mit dem Chlorphosphor in Berührung kommt. Ist alles Aceton eingetragen, so ersetzt man die Vorlagen durch neue und erwärmt nun den Chlorphosphor im Wasserbade. Es destillirt dann der gröfste Theil des Products über, doch enthält das zurückbleibende Phosphoroxychlorid stets noch Methylchloracetol; es wird deshalb entweder über freiem Feuer destillirt, bis das Destillat nach dem Zersetzen mit Wasser kein Oel mehr hinterläfst, oder, was zweckmäfsiger aber auch umständlicher ist, man zersetzt das rückständige Phosphoroxychlorid, indem man es tropfenweise in Wasser fallen läfst und die sich dabei bildende Salzsäure durch vorgelegtes Wasser absorbirt. — Da gechlortes Propylen leichter, Methylchloracetol aber schwerer als Wasser ist, so erhält man oft, wenn man alle Producte mischt, ein Oel von der Dichte des Wassers, das sich schwer von diesem trennen läfst. Man behandelt daher zweckmäfsig das vor dem Erwärmen Uebergegangene für sich, wascht beide Producte sorgfältig mit kaltem Wasser, trocknet und destillirt. Durch mehrmalige Rectification läfst sich die Flüssigkeit leicht in C_3H_5Cl, zwischen 25 und 35°, und $C_3H_6Cl_2$, zwischen 66 und 78° siedend trennen. Man erhält so ungefähr 40 pC. der theoretischen Ausbeute: aus 4 Kilogrm. PCl_5 und 1200 Grm. C_3H_6O 450 Grm. $C_3H_6Cl_2$ und 350 C_3H_5Cl.

Die Darstellung des Kohlenwasserstoffs C_7H_{16} aus diesem Chlorür durch die Einwirkung von Zinkäthyl ist eine ziemlich mühsame, und haben wir viele vergebliche Versuche gemacht, ehe wir die Reaction in der richtigen Weise vornahmen. Zinkäthyl und Methylchloracetol wirken in der Kälte gar

nicht auf einander ein; erhitzt man aber dieselben in einem zugeschmolzenen Rohr, so tritt regelmäfsig Explosion ein. Die Reaction beginnt nämlich bei einer Temperatur von 70°, wird aber dann so heftig und ist von einer so bedeutenden Gasentwickelung begleitet, dafs es nicht möglich ist, dieselbe in einem verschlossenen Gefäfse vorzunehmen. Wir bedienten uns deshalb eines langhalsigen, mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Kolbens. Durch die eine Oeffnung wird ein mit Hahn versehener Trichter gesteckt, durch die andere der Kolben mit einem aufsteigenden Kühlrohr verbunden. Das Zinkäthyl wird in den Kolben gebracht und unter schwacher Erwärmung desselben das Chlorür langsam zutropfen lassen. Jeder Tropfen bewirkt heftige Reaction, von Gasentwickelung begleitet. (Auf die Untersuchung der Gase kommen wir weiter unten zurück.)

Wenn alles Chlorür mit dem Zinkäthyl in Berührung ist, so mufs noch längere Zeit weiter erwärmt werden, um eine vollständigere Zersetzung des Chlorürs zu bewirken. Die Bildung von Chlorzink wird erst gegen Ende der Operation sichtbar, da dasselbe vorher offenbar in überschüssigem Zinkäthyl gelöst war.

Man destillirt den im Ballon bleibenden Rückstand und fängt das unter 110° Siedende besonders auf; das später Uebergehende enthält zwar auch noch von dem gebildeten Kohlenwasserstoff, doch mit viel Zinkäthyl gemischt, weshalb man es zweckmäfsig für eine folgende Reaction als Zinkäthyl benutzt. (Wir operirten jedesmal mit ungefähr 80 Grm. Zinkäthyl und 72 Grm. Chlorür.)

Um den gebildeten Kohlenwasserstoff von dem Zinkäthyl vollständig zu trennen, mufs mit Wasser zersetzt werden, was vortheilhaft so geschieht, dafs man das Gemenge in einen kalt gehaltenen Kolben bringt und tropfenweise Wasser zufallen läfst; man löst dann das gebildete Zinkoxyd in Salz-

säure, wascht und trocknet das zurückbleibende Oel. Bei der fractionirten Destillation ging der gröfste Theil desselben zwischen 85 und 90° über, doch fing das Product schon gegen 60° zu sieden an. Es war also noch unzersetztes Chlorür vorhanden, von welchem der Kohlenwasserstoff auch durch fortgesetzte Destillationen nicht zu trennen ist, wie folgende Analysen beweisen *) :

1) 0,1915 Grm. Substanz gaben 0,5545 Kohlensäure und 0,2613 Wasser.

2) 0,204 Grm. Substanz gaben 0,600 Kohlensäure und 0,286 Wasser.

	1)	2)
C	78,94	80,21
H	15,16	15,58
	94,10	95,79.

Nimmt man den Verlust, d. h. bei 1 : 5,9, bei 2 : 4,21 pC. als Chlor an und berechnet die diesem entsprechende Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff nach der Formel $C_3H_6Cl_2$, zieht dann die berechneten Werthe von den oben gefundenen ab und rechnet dann wieder auf 100 um, so erhält man :

	berechnet nach der Formel C_7H_{16}	gefunden 1.	gefunden 2.
C	84,00	83,85	83,71
H	16,00	16,16	16,30
	100,00	100,01	100,01.

Es wurde deshalb mehrmals über Natrium destillirt und also auch dieses Nichts half (vgl. Analyse 2) mehrere Tage mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt. Auf diese Weise gelang es, ein chlorfreies Product zu erhalten. Dasselbe siedet zwischen 86 und 87°, sein spec. Gewicht ist bei 0° : 0,7111; bei 20,5° : 0,6958.

*) 1 und 2 waren nicht von derselben Portion, 2 war mehrmals über Natrium destillirt worden.

Es entspricht der Formel C_7H_{16}, wie folgende Analyse beweist:

0,223 Grm. Substanz gaben 0,6878 Kohlensäure und 0,3269 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	84,00	84,10
H	16,00	16,28.

Die Dampfdichte wurde zu 3,62 gefunden, aus der Formel C_7H_{16} berechnet sich 3,46. Die hierhergehörigen Daten sind:

Angewandte Substanz	0,0979
Temperatur des Bades	142°
Beobachtetes Volumen	43 CC.
Höhe der Quecksilbersäule	198 MM.
Barometerstand	757,8 MM.
Temperatur der Luft	12°.

Der Art der Darstellung nach kommt diesem Kohlenwasserstoff die rationelle Formel $C\{(CH_3)_2 / (C_2H_5)_2$ zu.

Die physikalischen Eigenschaften desselben scheinen dafür zu sprechen, dafs er mit allen bisher bekannten Körpern gleicher Zusammensetzung nur isomer ist. Zur besseren Vergleichung lassen wir eine Tabelle dieser Eigenschaften folgen, wobei die Angaben von Schorlemmer*) benutzt wurden:

	C_7H_{16} aus Steinöl	C_7H_{16} aus Azelaïnsäure	Aethylamyl	Methylhexyl	Carbdimethyldiäthyl
Siedep.	98° (91°)	100,5°	90,5°	90°	86-87°
Spec. Gew.	0,7148 bei 15° 0,6999 „ 32°	0,6840 b. 20,5°	0,6819 b. 17° 0,6795 „ 20°	0,6789 b. 19°	0,7111 bei 0° 0,6958 „ 20,5°

Ein vollständiger Beweis für die Nichtidentität dieser Körper kann erst geführt werden, wenn ihre chemischen Eigenschaften genau studirt sind.

*) Vgl. diese Annalen CXXXVI, 271.

Wie erwähnt war die den beschriebenen Versuchen zu Grunde liegende Idee gewesen, einen Kohlenwasserstoff darzustellen, der in Bezug auf Lagerung der Kohlenstoffatome einer neuen Klasse von Körpern angehört. Da aber die Reaction, welche wir zur Ausführung unseres Planes benutzten, aufser dem gewünschten Körper noch andere flüchtigere Producte lieferte, so hielten wir es für unsere Pflicht, auch diese *Nebenproducte* zu studiren. Wir geben im Folgenden kurz die Methoden, welche wir benutzten, um zu diesem Ziel zu gelangen, obgleich die Resultate hier nur *wenig Positives* bieten.

Der Apparat, dessen wir uns bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Methylchloracetol bedienten, war, um die flüchtigen Producte nicht zu verlieren, complicirter als wir ihn oben beschrieben. Die entstehenden Gase entwichen durch den aufsteigenden Kühler und wurden durch Alkohol, dann durch Wasser und schliefslich durch Brom geleitet. (Das Wasser zwischen Alkohol und Brom sollte die Gase nur von mitgerissenem Alkohol befreien, um eine Einwirkung des Broms auf Alkohol zu verhüten.) Am Ende des Apparats war ein Aspirator angebracht, um die Gase zu zwingen, diesen Weg zu nehmen und nicht durch das geöffnete Trichterrohr, welches das Chlorür enthielt, zu entweichen.

Das aus dem Alkohol durch Wasser gefällte Oel siedete zwischen 25 und 71°, es war chlorhaltig, enthielt also jedenfalls C_3H_5Cl und $C_3H_6Cl_2$. Es schien uns wahrscheinlich, dafs sich aufserdem *Amylen* gebildet hatte; da jedoch die erhaltene Quantität Flüssigkeit zu gering war, um durch fractionirte Destillation zu trennen, so wurde der bis 50° siedende Theil mit Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, um *Polyamylene* zu bilden. Wir erhielten so über 100° siedende, aber leider noch chlorhaltige Producte, so dafs aus denselben

die Anwesenheit von Amylen nicht mit Sicherheit erschlossen werden konnte.

Es waren ferner ungefähr 250 Grm. Bromüre erhalten worden. Aus denselben schieden wir durch oftmalige fractionirte Destillation 1) ein zwischen 133 und 136° siedendes Product (160 Grm.), 2) ein zwischen 165 und 180° siedendes (50 Grm.) ab.

1) bestand jedenfalls zum gröfsten Theil aus Aethylenbromür, wie diefs eine Brombestimmung auch zeigte :

0,2532 Grm. Substanz gaben 0,5036 Bromsilber und 0,0017 Silber.

	berechnet für $C_2H_4Br_2$	gefunden
Br	85,11	85,13.

Da jedoch der Siedepunkt für reines Aethylenbromür zu hoch war, so wendeten wir, um etwa vorhandenes Propylenbromür zu trennen, die von Bauer vorgeschlagene Methode an, d. h. behandelten mit essigsaurem Kalium und Alkohol. Das Product der Reaction wurde in Wasser gebracht, wobei sich ein Oel abschied, während sich das gebildete essigsaure Glycol löste und aus dem Wasser nachher durch kohlensaures Natron abgeschieden wurde. Das Oel, welches die Bromüre enthielt, wurde destillirt. Es siedete zwischen 128 und 150°, enthielt also noch Aethylenbromür. Der zwischen 140 und 150° siedende Theil wurde analysirt; er betrug nur wenige Gramme.

0,4062 Grm. Substanz gaben 0,262 Kohlensäure und 0,085 Wasser.

	berechnet für $C_3H_6Br_2$	gefunden	berechnet für $C_2H_4Br_2$
C	17,82	17,59	12,77
H	2,97	2,33	2,12.

Die Analyse spricht für die Anwesenheit von Propylenbromür.

2) In dem zwischen 165 und 180° siedenden Theil der Bromüre konnte Amylenbromür enthalten sein, das zwischen 170 und 180° siedet. Um solches nachzuweisen wurde das Product mit essigsaurem Silber und Essigsäure erhitzt, wobei

sich viel Bromsilber abschied; doch konnte auf diese Weise *kein essigsaures Amylen* erhalten werden.

Es wurde also bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Methylchloracetol aufser *Carbdimethyldiäthyl* nur die Bildung von *Aethylen* und wenig *Propylen* nachgewiesen.

Paris, im Januar 1867.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium der Gewerbeacademie zu Berlin.

I. Ueber das Neurin;

von *Adolf Baeyer.*

In der ersten Mittheilung über das Neurin (diese Annalen CXL, 306) sind zahlreiche Analysen des Platindoppelsalzes aufgeführt, die nicht unter einander stimmen. Der Grund hiervon ist nicht, wie es erst den Anschein hatte, in einer wechselnden Zusammensetzung des Neurins, sondern in der Natur des Platinsalzes zu suchen, da das Golddoppelsalz sehr gut stimmende Zahlen geliefert hat.

Setzt man Goldchlorid zu einer nicht zu verdünnten salzsauren Lösung von Neurin, so fällt, wie Liebreich schon beobachtet hat, ein gelber, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht und mit gelber Farbe löslich ist, und aus letzterem beim Abkühlen in schönen glänzenden gelben Nadeln krystallisirt. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich die Verbindung in langen, deutlich ausgebildeten Prismen ab.

Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,3692 Grm. Substanz gaben 0,1802 CO_2 und 0,1089 H_2O.

II. 0,2436 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,1078 Au.

Die Formel $NC_5H_{14}OCl$, $AuCl_3$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	13,55	13,46
H	3,16	3,27
Au	44,43	44,25.

Hiernach hat also das Neurin die Zusammensetzung

$$N(CH_3)_3\left\{C_2H_4\underset{H}{(HO)}\right\}O$$

und ist : *Trimethyloxäthylammoniumoxydhydrat.* Das salzsaure Neurin hat die Zusammensetzung $N(CH_3)_3[C_2H_4(HO)].Cl$ und ebenso das jodwasserstoffsaure. Läfst man aber Jodwasserstoff bei höherer Temperatur und im Ueberschufs auf Neurin einwirken, so wird Wasser eliminirt und man erhält das Jodid $N(CH_3)_3(C_2H_4J)J$, welches schon in der ersten Mittheilung beschrieben worden. Dieses Jodid entspricht dem Hofmann'schen Bromid aus Trimethylamin und Aethylenbromid; es giebt wie dieses beim Erhitzen mit überschüssigem Silberoxyd nicht Trimethyloxäthyl-, sondern Trimethylvinylammoniumoxydhydrat.

Die durch Erhitzen mit Silberoxyd aus dem Jodid dargestellte Base verhält sich gegen Goldchlorid genau wie Neurin und giebt einen gelben Niederschlag, der aus heifsem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt, und dem Ansehen nach mit der Neurinverbindung vollständig übereinstimmt.

Die Analyse ergab aber folgende Zahlen :

I. 0,2590 Grm. gaben 0,1348 CO_2 und 0,0704 H_2O.

II. 0,2420 Grm. gaben 0,1264 CO_2 und 0,0652 H_2O.

III. 0,3194 Grm. gaben beim Glühen 0,1493 Au.

IV. 0,2575 Grm. gaben 0,1192 Au.

Die Formel $NC_5H_{12}Cl$, $AuCl_3$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.	IV.
C	14,13	14,17	14,2	—	—
H	2,8	3,0	3,0	—	—
Au	46,3	—	—	46,7	46,3.

Die Basis ist also verschieden vom Neurin und ist die Vinylverbindung. Die a. a. O. S. 311 mitgetheilte Analyse des Platinsalzes derselben, welche zur Formel $N_2C_{10}H_{26}OCl_2$, Pt_2Cl_4 führt, zeigt, dafs diefs Salz ein At. Krystallwasser enthält und folgendermafsen zusammengesetzt ist :

$$2\,N(CH_3)_3(C_2H_3)Cl,\ PtCl_2 + H_2O.$$

Vermuthlich rühren die nicht übereinstimmenden Resultate bei der Analyse des Neurinplatinsalzes auch von einem wechselnden Wassergehalt her, welcher bei der zum Trocknen angewendeten Temperatur nicht entfernt werden konnte.

Gegen Jodwasserstoff verhalten sich die beiden Basen nicht ganz gleich, indem die Oxäthylbase sehr viel leichter die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ liefert, wie die Vinylbase. Es ist diefs auch erklärlich, da Jodwasserstoff leichter Alkohol in Jodäthyl verwandelt, als Aethylen.

Die Reaction findet nach folgenden Gleichungen statt :

$$N(CH_3)_3C_2H_4(HO).HO + 2\,HJ = N(CH_3)_3C_2H_4J.J + 2\,H_2O \text{ und}$$
$$N(CH_3)_3(C_2H_3)HO + 2\,HJ = N(CH_3)_3C_2H_4J.J + H_2O.$$

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dafs man aus dem Neurin die von Hofmann synthetisch dargestellte Vinylverbindung darstellen kann, dafs es aber umgekehrt nicht gelingt, aus der letzteren das Neurin zu erhalten, da Silberoxyd nicht die Gruppe HO an die Stelle von J einführt, sondern HJ entzieht. Ich habe nicht versucht, ob andere Metalloxyde, z. B. Barythydrat, die Jodverbindung in Neurin verwandeln; es ist diefs aber leicht möglich, da bei der niederen homologen Verbindung, die Hofmann durch Einwirkung von Trimethylamin auf Jodmethylen erhalten hat, die Reaction

auch mit Silberoxyd in diesem Sinne verläuft und das niedere Homologe des Neurins das Trimethyloxymethylammoniumoxydhydrat liefert :

$$N(CH_3)_3CH_2J \,.\, J + 2\,AgHO = N(CH_3)_3CH_2(HO) \,.\, HO + 2\,AgJ.$$

Man könnte das Neurin übrigens auch auf einem anderen Wege erhalten. Die eine von den Basen, die Wurtz durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd erhalten, ist nichts anderes als Oxäthylamin :

$$NH_3 + C_2H_4O = N\begin{cases} C_2H_4(HO) \\ H \\ H \end{cases}$$

und liefert wahrscheinlich bei der Behandlung mit Jodmethyl das Trimethyloxäthylammoniumjodür, d. h. jodwasserstoffsaures Neurin : $N(CH_3)_3C_2H_4(HO) \,.\, J$.

Um endlich einen jeden Zweifel zu heben, ob das in der Goldverbindung des Neurins gefundene Wasser mit dem Kohlenstoff in Verbindung ist, oder nur die Rolle von Krystallwasser spielt, wurde noch die Einwirkung von Acetylchlorür auf Neurin untersucht.

Reibt man ganz trockenes salzsaures Neurin mit Chloracetyl zusammen, so verwandelt es sich in eine syrupartige Masse. Diese wurde nach dem Verjagen des überschüssigen Chloracetyls in Wasser gelöst und mit Goldchlorid daraus gefällt. Der gebildete Niederschlag ist von hellerer Farbe, wie der aus Neurin erhaltene, und löst sich viel schwerer in kaltem und heifsem Wasser. Aus letzterem scheidet sich die neue Goldverbindung in Körnern oder warzenförmig vereinigten Prismen ab. Beim Erhitzen schmilzt dieselbe zu einer braunen Flüssigkeit.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2583 Grm. Substanz gaben 0,1613 CO_2 und 0,0798 H_2O.

II. 0,3766 Grm. Substanz gaben 0,2393 CO_2 und 0,1190 H_2O.

III. 0,3687 Grm. Substanz gaben 0,2322 CO_2 und 0,1133 H_2O.

IV. 0,2680 Grm. Substanz gaben 0,3047 AgCl und 0,0115 Ag, entsprechend 0,0791 Cl.

V. 0,3148 Grm. Substanz gaben 0,3410 AgCl und 0,0260 Ag, entsprechend 0,0927 Cl.

VI. 0,3200 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,1313 Au.

Die Analysen I und II sind von krystallisirter, die übrigen von gefällter Substanz.

Die Formel $N(CH_3)_3(C_2H_4 . O . C_2H_3O)Cl, AuCl_3$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	17,33	17,03	17,2	17,18	—	—	—
H	3,3	3,4	3,4	3,4	—	—	—
Cl	29,3	—	—	—	29,5	29,4	—
Au	40,58	—	—	—	—	—	40,1.

Die Goldverbindung entspricht also einem Neurin, in welchem ein At. Wasserstoff durch Acetyl vertreten ist : $N(CH_3)_3(C_2H_4 . O . C_2H_3O)HO$, und damit ist der Beweis geliefert, dafs das Neurin die Gruppe Oxäthyl $C_2H_4(HO)$ enthält. Platinchlorid giebt mit dem salzsauren Acetylneurin eine leichter krystallisirende und schwerer lösliche Verbindung wie mit dem salzsauren Neurin, die aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde.

II. Ein Vorlesungsversuch;

von *Demselben.*

Taucht man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in einen Ballon, welcher einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Propargyläther $C_3H_3 . O . C_2H_5$ enthält, so bilden sich dicke weifse Nebel, die wie Salmiakdämpfe aussehen. Die Erscheinung beruht offenbar auf einer Addition von Salzsäure zum Aether und Bildung der schweren flüchtigen Verbindung $C_3H_4Cl . O . C_2H_5$, und es kann dieselbe dazu dienen, die Aehnlichkeit ungesättigter Kohlenstoffverbindungen mit dem Ammoniak darzuthun.

III. Ueber eine neue Bildungsweise der Methylsalicylsäure;

von *Carl Graebe.*

Die Uebereinstimmung in dem chemischen Verhalten der Hydroxylgruppe im Phenol und im Gaultheriaöl veranlafste mich, zu versuchen, ob, analog der von Kolbe und Lautemann entdeckten Synthese der Salicylsäure, durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf den Salicylsäuremethyläther eine Oxyphtalsäure entstehe. Indem ich genau nach der Methode der genannten Chemiker verfuhr, in das erwärmte Gaultheriaöl Kohlensäure einleitete und Natrium in Stücken eintrug, erhielt ich einen Krystallbrei, aus dem Salzsäure ein zum Theil festwerdendes Gemenge ausschied. Durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium wurden die Krystalle gelöst und Gaultheriaöl blieb zurück. Das erhaltene Natronsalz wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die ausgeschiedene Krystallmasse, in der Nadeln von Salicylsäure zu erkennen waren, mit Kalkmilch digerirt.

Es schied sich calciumsalicylsaures Calcium aus und in Lösung ging das Kalksalz einer Säure, die, wie folgende Analyse zeigt, die Zusammensetzung der Methylsalicylsäure hat.

0,2070 Grm. gaben 0,4799 CO_2 und 0,0949 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_8	96	63,2	63,1
H_8	8	5,2	5,1
O_3	48	31,6	—
	152	100,0.	

Eine Säure von der Zusammensetzung der Oxyphtalsäure oder den Monomethyläther derselben, der sich gemäfs folgender Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2CH_3\end{cases} + CO_2 = C_6H_3\begin{cases}OH\\CO_2H\\CO_2CH_3\end{cases}$$

hätte bilden können, konnte ich nicht auffinden.

Da zur Entstehung der Methylsalicylsäure und Gaultheriaöl die Kohlensäure nicht mitwirkt, so habe ich die Einwirkung von Natrium ohne dieselbe auf das salicylsaure Methyl weiter verfolgt. In der Kälte entsteht, wie bekannt, gaultheriasaures Natrium, welches, wie ich in einer früheren Abhandlung *) nachgewiesen, Natriumsalicylsäuremethyläther $C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2CH_3\end{cases}$ ist. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Natronhydrat, ist aber bei Anwendung desselben schwer rein zu erhalten. Am Leichtesten erhält man sie in reinem Zustand durch Lösen von Natrium in einer Mischung von Aether und Gaultheriaöl, wobei sie sich, da sie in Aether wenig löslich ist, als krystallinisches Pulver ausscheidet.

Complicirter gestaltet sich die Reaction, wenn man das Natrium in der Wärme auf Gaultheriaöl wirken läfst. Letzteres wurde in einer mit einem aufsteigenden Kühler verbundenen Retorte im Oelbade auf 200 bis 220° erhitzt und so viel Natrium nach und nach eingetragen, als sich bei längerem Erhitzen während 2 bis 3 Stunden löste; dann wurde das nicht in Reaction getretene Gaultheriaöl abdestillirt und mit dem Rückstand wie bei dem Product der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium und Kohlensäure verfahren. Auf diese Weise wurden neben Gaultheriaöl und Salicylsäure 18 Grm. Methylsalicylsäure aus 110 Grm. Gaultheriaöl und 12 Grm. Natrium erhalten. Dieselbe schmolz bei 98,5° C., wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt und stimmte im Aussehen vollkommen mit der von mir aus dem Methylsalicylsäuremethyläther erhaltenen Säure überein.

*) Diese Annalen CXXXIX, 134.

0,2316 Grm. gaben 0,5377 CO_2 und 0,1084 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_8	63,2	63,3
H_8	5,2	5,3
O_3	31,6	—
	100,0.	

Neben dem methylsalicylsauren Natrium hatte sich auch in geringer Menge methylsalicylsaures Methyl gebildet, welches sich in dem oben erwähnten Destillat mit Gaultheriaöl vermischt vorfand und beim Behandeln mit Natronlauge in der Kälte sich nicht löste, beim Kochen aber Methylsalicylsäure lieferte, deren Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Die Bildung von methylsalicylsaurem Natrium aus natriumsalicylsaurem Methyl kann entweder so vor sich gehen, dafs in einem Molecul ein gegenseitiger Austausch der Plätze zwischen Natrium und Methyl stattfindet, oder so, dafs zwei Molecule aufeinander wirken und die durch folgende Gleichung ausgedrückte Zersetzung stattfindet :

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2Na\end{cases}\quad\begin{matrix}NaCO_2\\CH_3O\end{matrix}\Big\}C_6H_4 \;=\; 2\,C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2Na\end{cases}$$

Natriumsalicyls. Methyl — Methylsalicyls. Natrium.

Für diese letztere Auffassung spricht das Auftreten des methylsalicylsauren Methyls, welches nur durch die gegenseitige Wirkung zweier Molecule aufeinander entstehen kann :

$$2\,C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2CH_3\end{cases} \;=\; C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2CH_3\end{cases} \;+\; C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2Na\end{cases}$$

Natriumsalicyls. Methyl — Methylsalicyls. Methyl — Natriumsalicyls. Natrium.

Ein ähnlicher Vorgang, wie die beschriebene Bildung von Methylsalicylsäure, ist die Entstehung von Anisol und Kohlensäure aus Gaultheriaöl :

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2CH_3\end{cases} \;=\; C_6H_5(OCH_3) \;+\; CO_2;$$

Gaultheriaöl — Anisol

auch hier wechselt das Methyl seinen Platz, und zwar in derselben Weise, wie oben, indem es nach stattgefundener

Zersetzung den Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt. Da nun das Gaultheriaöl für sich erhitzt dieses Zerfallen nicht zeigt, sondern ohne Veränderung durch eine schwach rothglühende Röhre geleitet werden kann, dann aber Anisol auftritt, wenn es mit Barythydrat erhitzt wird, wobei zuerst das von Cahours beschriebene baryumsalicylsaure Methyl entsteht, so glaube ich, dafs diese Reaction sich am Einfachsten erklärt, wenn man annimmt, das baryumsalicylsaure Methyl gehe in methylsalicylsaures Baryum über und aus diesem bilde sich durch das Erhitzen mit Barythydrat Anisol und Kohlensäure, welche Producte aus der Methylsalicylsäure schon beim Erhitzen auf 200° entstehen.

IV. Ueber Hydrophtalsäure;

von *C. Graebe* und *O. Born.*

Obgleich das Benzol und seine Derivate im Allgemeinen den Character gesättigter Verbindungen tragen, so besitzen sie doch die Fähigkeit, sich mit zwei, vier oder sechs einwerthigen Elementen oder Atomgruppen zu verbinden. Es bilden sich infolge dieser Vereinigung die s. g. Additionsproducte der aromatischen Reihe, welche alle die gemeinsame Eigenschaft besitzen, sich mehr oder weniger leicht wieder in Körper vom Benzoltypus zu verwandeln, also noch in naher Beziehung zu den aromatischen Verbindungen stehen. Von den künstlich dargestellten, in diese Klasse gehörenden Substanzen ist keine hinreichend untersucht, um ein klares Bild über ihr chemisches Verhalten zu geben; nur die in der Natur vorkommende, bis jetzt noch nicht synthetisch erhaltene Chinasäure, die, wie der Eine von uns nachge-

wiesen *), hierher gehört, ist ausführlicher studirt. Vor Allem kommt es deshalb darauf an, durch Experimentaluntersuchungen Material zu sammeln, um die Frage nach der Constitution der Additionsproducte entscheiden zu können. In Folgendem geben wir als Beitrag hierzu die Untersuchung über eine neue, durch Addition von Wasserstoff an Phtalsäure entstehende Säure, die wir Hydrophtalsäure nennen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam in der Kälte auf eine alkalische Lösung von Phtalsäure bildet sich dieselbe, indem erstere sich mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigt; ihre Formel ist $C_8H_8O_4$.

Auffallend ist bei ihrer Bildung die Leichtigkeit, mit der die Addition von Wasserstoff gelingt, im Vergleich zu dem Verhalten der Benzoësäure, Salicylsäure und Methylsalicylsäure; unter gleichen Umständen bleibt der gröfste Theil der letzteren unverändert und nur eine geringe Menge scheint dem an Baldriansäure erinnernden Geruche nach, der sich hierbei entwickelt, in wasserstoffreichere Verbindungen übergeführt zu werden. Berücksichtigt man ferner, dafs es bis jetzt überhaupt nicht gelungen ist, an das Benzol oder ein Derivat desselben, in dem kein Carboxyl vorhanden ist, Wasserstoff zu addiren, so gelangt man zur Ansicht, dafs die beiden Carboxylgruppen die Anlagerung der Wasserstoffatome befördern. Vielleicht treten die letzteren, da sich gerade zwei Atome addiren, an die Kohlenstoffe, mit denen die Carboxyle verbunden sind.

Was das chemische Verhalten der Hydrophtalsäure betrifft, so schliefst es sich im Allgemeinen an das der übrigen Additionsproducte an; unter dem Einflufs der verschiedenartigsten Agentien bilden sich, wie unten nachgewiesen werden wird, Benzol, Benzoësäure oder Phtalsäure. Interessant

*) Diese Annalen CXXXVIII, 197.

ist die Leichtigkeit, mit der aus ihr Benzoësäure unter Umständen entsteht, unter denen die Phtalsäure vollständig unangegriffen bleibt. Es ist nur nöthig, mittelst verhältnifsmäfsig schwacher Reagentien an dem chemischen Bau der Hydrophtalsäure zu rütteln, um sofort eine Abspaltung von einem Atom Kohlenstoff in Form von Kohlenoxyd oder Kohlensäure hervorzurufen.

Die Frage nach der Constitution unserer Säure halten wir für noch ebensowenig spruchreif, als die nach der Natur der Additionsproducte überhaupt. Nach unseren jetzigen Kenntnissen läfst es sich noch nicht entscheiden, ob die zu dem Benzolkern hinzutretenden Elemente sich in einer eigenthümlich losen Art mit den Kohlenstoffatomen vereinigen, wie es der Eine von uns bei Gelegenheit einer Arbeit über Chinasäure *) ausgesprochen, oder ob in den Additionsproducten eine andere Bindungsweise des Kohlenstoffs anzunehmen ist, wie im Benzol.

Die erste Anschauungsweise, dafs in den Additionsproducten die mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome sich in zwei Klassen theilen lassen, in solche die fest und solche die lose gebunden sind, entspricht vollständig den Thatsachen, giebt uns aber kein bestimmtes Bild über die Art, wie die Atome untereinander zusammenhängen. Es ist deshalb von Wichtigkeit, zu prüfen, ob sich nicht auch eine Erklärung für den innigen Zusammenhang zwischen den Additionsproducten und den eigentlich aromatischen Verbindungen finden läfst, wenn man die zweite Ansicht zu Grunde legt, dafs durch den Hinzutritt von Wasserstoff, Chlor u. s. w. zum aromatischen Kern die Kohlenstoffatome auseinander gerissen werden. Vielleicht dürfte sich folgende Betrachtungsweise bestätigen und der zweiten Ansicht den Vorzug vor der

*) Diese Annalen CXXXVIII, 197.

ersten verschaffen. — Nimmt man an, dafs für die aromatischen Verbindungen überhaupt der geschlossene Ring das Wesentlichste ist, und dafs in den Additionsproducten diese ringförmige Bindung erhalten bleibt, indem durch den Hinzutritt von zwei, vier oder sechs Verwandtschaftseinheiten zum aromatischen Kern nur die doppelte Bindung von eben so viel Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt wird, so kann möglicherweise deshalb der leichte Uebergang der Additionsproducte in Körper vom Benzoltypus erfolgen, weil bei dieser ringförmigen Bindung von sechs Kohlenstoffatomen die Art der Lagerung der letzteren, wie sie nach Kekulé im Benzol anzunehmen ist, einen stabileren Character trägt, als die weniger innige der Additionsproducte. Hiermit steht auch im Einklang, dafs es bis jetzt nicht gelungen ist, mehr wie sechs Valenzen zum Benzoltypus zu addiren, während doch acht erforderlich sind, um die doppelte Bindung und die ringförmige Schliefsung zu lösen.

Diese Betrachtungsweise führt, mit Zugrundelegung der Ansicht, dafs in der Phtalsäure die beiden Carboxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind (wofür die Leichtigkeit der Anhydridbildung im Vergleich mit der Terephtalsäure spricht), und der oben ausgesprochenen Vermuthung, dafs die Wasserstoffe an dieselben Kohlenstoffe treten, die mit den Carboxylen vereinigt sind, zu folgender Formel der Hydrophtalsäure :

$$\overline{CH = CH - CH = CH - CH(CO_2H) - CH(CO_2H)}.$$

Die hier gemachte Annahme in Bezug auf die Kohlenstoffatome, an welche die zur Phtalsäure hinzutretenden Wasserstoffe sich anlagern, erklärt auch bei der Rückbildung von Körpern vom Benzoltypus aus der Hydrophtalsäure die leichte Abspaltung von Kohlensäure ungezwungener, als wenn man annimmt, die beiden Atome Wasserstoff hätten sich mit anderen Kohlenstoffatomen vereinigt.

1) *Darstellung der Hydrophtalsäure.* — Die Addition von Wasserstoff zur Phtalsäure gelingt sowohl in concentrirter wie in verdünnter Lösung; für die Ausbeute ist aber eine concentrirte günstiger. Nach vielen Versuchen blieben wir bei folgendem Verfahren, welches uns die besten Resultate lieferte, stehen. Ein Theil Phtalsäure und ein Th. krystallisirte Soda wurden in 8 Th. Wasser gelöst und dann in die erhaltene Flüssigkeit festes Natriumamalgam eingetragen. Die Einwirkung ist in der bald stark alkalisch werdenden Flüssigkeit eine sehr träge; durch Zusatz von Essigsäure läfst sie sich etwas beschleunigen, doch steigert sich dadurch der Verbrauch an Natriumamalgam. Erwärmen darf man die Flüssigkeit nicht, weil alsdann ein Theil der Substanz verharzt.

Man giebt, wenn das Amalgam zerflossen ist, so lange neues hinzu, bis eine herausgenommene Probe zeigt, dafs alle Phtalsäure umgewandelt ist. Es läfst sich diefs an den Eigenschaften der Bleisalze erkennen; phtalsaures Blei ist in Essigsäure unlöslich, hydrophtalsaures Blei löst sich leicht darin auf. Indem man eine Probe mit essigsaurem Blei fällt und den entstandenen Niederschlag auf seine Löslichkeit in Essigsäure prüft, kann man den Fortgang der Reaction beurtheilen. Ist alle Phtalsäure verschwunden, was stets erst nach 8 bis 14 Tagen eintritt, so neutralisirt man die Flüssigkeit, welche eine braune Farbe angenommen hat, zum gröfsten Theil mit Salzsäure, filtrirt von einer gewöhnlich in geringer Menge sich ausscheidenden braunen Substanz und fällt aus dem Filtrat durch weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Hydrophtalsäure. Durch Eindampfen erhält man aus der Mutterlauge noch eine geringe Menge Säure. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist eine sehr gute; wir erhielten 70 bis 80 pC. der theoretischen Menge. Durch Umkrystallisiren mit Thierkohle wird die grau gefärbte Säure gereinigt und leicht ganz farblos erhalten.

2) *Eigenschaften.* — Aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sich die Hydrophtalsäure beim Erkalten in harten, tafelförmigen Krystallen aus, die sich meistens zu Krusten vereinigen. Nach einer Bestimmung, die Herr Prof. Rammelsberg die Güte hatte auszuführen, gehören dieselben zu dem zwei- und eingliederigen Systeme und bestehen aus rhombischen Prismen, von etwa 100 und 80° (die unvollkommene Ausbildung und Krümmung mancher Flächen gestattete keine genaue Messung). Die scharfen Kanten sind stark abgestumpft, wodurch sie ein tafelartiges Aussehen erhalten; auf den stumpfen Kanten ist eine Zuschärfung aufgesetzt mit schieflaufender Endkante, welche von einer schiefen Endfläche gerade abgestumpft wird. Die Neigung der letzteren zu einer Zuschärfungsfläche beträgt 105°. Die Krystalle sind nach der Endfläche spaltbar. 100 Th. kaltes Wasser lösen 0,98 Th. Hydrophtalsäure, 100 Th. kochendes dagegen 7,3 Th.; in Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, in Aether schwierig.

Die Lösungen reagiren stark sauer und treiben die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Die Säure ist an der Luft vollkommen beständig; sie läfst sich bis 200° erhitzen, ohne dafs die Krystalle ihren Glanz verlieren, bei höherer Temperatur tritt die weiter unten beschriebene Zersetzung ein.

Die bei 125° getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2353 Grm. gaben 0,4921 CO_2 und 0,1035 H_2O.
II. 0,2168 Grm. gaben 0,4551 CO_2 und 0,1005 H_2O.
III. 0,2391 Grm. gaben 0,5025 CO_2 und 0,1040 H_2O.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	57,14	57,03	57,24	57,31
H_6	6	4,76	4,88	5,12	4,83
O_4	64	38,10	—	—	—
	168	100,00.			

Die Hydrophtalsäure krystallisirt ohne Krystallwasser.

Gegen die Lösungen der Metallsalze zeigt die Hydrophtalsäure folgende Reactionen. Die Alkali- und Barytsalze geben keine Fällungen; Chlorcalcium erzeugt in concentrirten Lösungen der Säure besonders beim Erwärmen einen in Säuren leicht löslichen Niederschlag.

Eisenchlorid bringt in der Lösung eines hydrophtalsauren Salzes einen braunen, Kupfervitriol einen hellgrünen Niederschlag hervor. Neutrales sowie basisch-essigsaures Blei geben weifse, in Wasser unlösliche, aber in Essigsäure, sowie in einem Ueberschufs des Fällungsmittels leicht lösliche Niederschläge.

Quecksilberoxydulsalze erzeugen selbst in sehr verdünnten Lösungen der Hydrophtalsäure eine weifse Fällung, die sich beim Kochen grau färbt; Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag, aber beim Kochen scheidet sich Quecksilberchlorür aus. In der Lösung der freien Säure wird durch salpetersaures Silber keine Fällung hervorgebracht; in der Lösung eines hydrophtalsauren Salzes entsteht aber ein weifser Niederschlag, der in Wasser ziemlich, in Säuren leicht löslich ist. Er färbt sich leicht schwarz, besonders beim Kochen; ist überschüssiges Ammoniak zugegen, so scheidet sich beim Erwärmen Silber in Form eines Spiegels an der Gefäfswand ab.

3) *Salze der Hydrophtalsäure.* — Die Hydrophtalsäure ist eine zweibasische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen : saure, entstanden durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff durch Metalle, und neutrale, in denen die Wasserstoffe der beiden Carboxyle ersetzt sind. Die sauren Salze zeichnen sich vor den neutralen durch besseres Krystallisationsvermögen aus.

Neutrales hydrophtalsaures Kalium. — Entsteht durch Sättigen einer Hydrophtalsäurelösung mit kohlensaurem

Kalium; ist in Wasser sehr löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden; Alkohol löst es gleichfalls ziemlich leicht.

Neutrales hydrophtalsaures Natrium. — Wie das vorhergehende Salz dargestellt; ist eine in Wasser leicht lösliche, schwer krystallisirt zu erhaltende Verbindung.

Saures hydrophtalsaures Natrium. — Von zwei gleichen Mengen Hydrophtalsäure wurde die eine mit kohlensaurem Natrium gesättigt und hierauf mit der zweiten vereinigt. Aus der concentrirten Lösung krystallisirte das Salz in schönen zu Kugeln vereinigten Blättern von starkem Glanz. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; auch von Alkohol wird es aufgenommen.

Hydrophtalsaures Ammonium. — Krystallisirt ziemlich leicht aus der durch Sättigen der Säure mit Ammoniak erhaltenen Lösung; leicht in Wasser, etwas weniger reichlich in Alkohol löslich.

Neutrales hydrophtalsaures Baryum, $C_8H_6BaO_4$. — Mittelst kohlensaurem Baryum erhalten; scheidet sich beim Eindampfen der Lösung in perlmutterglänzenden Häutchen aus, die in warmem Wasser leicht, weniger in kaltem löslich sind; 100 Th. von letzterem nehmen 1,9 Th. Salz auf. Alkohol fällt es aus der wässerigen Lösung in Form eines wolkigen Niederschlages.

0,5817 Grm. des bei 125° getrockneten Salzes gaben 0,3790 $BaCO_3$.

	berechnet		gefunden
$C_8H_6O_4$	166	54,8	—
Ba	137	45,2	45,2
	303	100,0.	

Saures hydrophtalsaures Baryum, $(C_8H_7O_4)_2Ba + H_2O$. — Es wurde wie das saure Natriumsalz dargestellt; aus der heifs gesättigten Lösung scheidet es sich in kleinen sternförmig gruppirten Krystallen aus, die bei 120 bis 130° ihr Krystallwasser verlieren und sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösen.

0,3811 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0136 H_2O und gaben dann beim Glühen 0,1538 $BaCO_3$.

	berechnet		gefunden
$(C_8H_7O_4)_2$	334	68,32	—
Ba	137	28,00	27,64
H_2O	18	3,68	3,56
	489	100,00.	

Neutrales hydrophtalsaures Calcium, $C_8H_6CaO_4$. — Es entsteht sowohl durch Fällen eines neutralen hydrophtalsauren Alkalisalzes durch Chlorcalcium, als durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Calcium; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in undeutlichen Krystallen.

0,2748 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0743 CaO.

	berechnet		gefunden
$C_8H_6O_4$	166	80,6	—
Ca	40	19,4	18,8
	206	100,0.	

Saures hydrophtalsaures Calcium, $(C_8H_7O_4)_2Ca$. — Wie die vorher erwähnten sauren Salze dargestellt; in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich.

1. 0,1441 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0389 $CaCO_3$.
2. 0,4120 Grm. desselben Salzes gaben 0,1100 $CaCO_3$.

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
$(C_8H_7O_4)_2$	334	89,3	—	—
Ca	40	10,7	10,7	10,7
	374	100,0.		

Neutrales hydrophtalsaures Magnesium. — Mit kohlensaurem Magnesium dargestellt; in Wasser sehr löslich, trocknet aus der wässerigen Lösung zu einer amorphen gummiartigen Masse ein.

Neutrales hydrophtalsaures Kupfer. — Bildet ein grünes, in Wasser wenig lösliches Pulver; entsteht sowohl durch

Eintragen von Kupferoxyd in eine Hydrophtalsäurelösung, als durch Fällen eines neutralen Alkalisalzes mit Kupfervitriol.

Neutrales hydrophtalsaures Blei, $C_8H_6PbO_4$, wird als schweres krystallinisches Pulver durch Fällen einer Hydrophtalsäurelösung mit essigsaurem Blei erhalten; in Wasser kaum, in verdünnter Essigsäure leicht löslich. Aus der Lösung in Essigsäure scheidet es sich beim Verdunsten in Krystallkrusten aus. Das lufttrockene Salz verliert bei 130° nichts an Gewicht.

I. 0,4561 Grm. Salz gaben 0,253 Pb.
II. 0,2945 Grm. Salz gaben 0,165 Pb.
III. 0,2688 Grm. Salz gaben 0,2510 CO_2 und 0,0474 H_2O.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	25,7	—	—	25,5
H_6	6	1,6	—	—	1,6
O_4	64	17,2	—	—	—
Pb	207	55,5	55,4	56,0	—
	373	100,0.			

Hydrophtalsaures Silber. — Es entsteht durch Fällen von neutralem hydrophtalsaurem Ammonium mit salpetersaurem Silber als ein weifses, sehr lichtempfindliches Pulver, dessen Lösung beim Kochen schwarz wird und aus der sich besonders leicht bei Gegenwart von freiem Ammoniak Silber ausscheidet. Das hydrophtalsaure Silber ist in Wasser ziemlich reichlich löslich.

4) *Verhalten der Hydrophtalsäure beim Erhitzen mit Natronkalk.* — Erhitzt man Hydrophtalsäure mit Natronkalk, so destillirt eine gelbliche, nach Benzol riechende Flüssigkeit, und gleichzeitig entweicht ein mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas, welches sich durch seine Eigenschaften als Wasserstoff zu erkennen giebt, der durch etwas miterissenen Kohlenwasserstoff verunreinigt ist. Das ölige

Destillat ging, der Destillation unterworfen, zum gröfsten Theil bei 80-82° C. über; in dem Fractionirkölbchen hinterblieb eine geringe Menge eines höher siedenden Körpers, der denselben Geruch nach Geranium besitzt, wie die bei der Reduction von Phenylalkohol durch Zinkstaub *) neben Benzol auftretenden Substanzen. Aufser den physikalischen Eigenschaften beweist folgende Analyse, dafs das Hauptproduct bei der beschriebenen Reaction Benzol ist.

0,2040 Grm. gaben 0,1450 H_2O und 0,6896 CO_2, woraus sich 92,2 pC. Kohlenstoff und 7,9 pC. Wasserstoff berechnen; Benzol verlangt 92,3 pC. C und 7,7 pC. H.

Folgende Gleichung entspricht der Spaltung von Hydrophtalsäure in Benzol, Wasserstoff und Kohlensäure:

$$C_6H_6(CO_2H)_2 = C_6H_6 + H_2 + 2\,CO_2.$$

5) *Verhalten der Hydrophtalsäure gegen Fünffach-Chlorphosphor.* — Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von 1 Mol. Hydrophtalsäure und 2 Mol. Phosphorchlorid entweicht Salzsäure in Strömen und es destillirt Phosphoroxychlorid; steigert man die Temperatur, so geht ein höher siedendes Chlorid über, welches mit Wasser zersetzt eine Säure von den Eigenschaften der Benzoësäure liefert. Mit Wasserdämpfen überdestillirt schmilzt dieselbe bei 121°.

0,2402 Grm. der Säure gaben 0,606 CO_2 und 0,112 H_2O, entsprechend 68,7 pC. C und 5,1 pC. H; Benzoësäure verlangt 68,9 pC. C und 4,9 pC. H.

Um Aufschlufs darüber zu erlangen, welche Producte neben Benzoylchlorid sich bilden, wurde der Versuch in der Art wiederholt, dafs die entweichenden Gase über Quecksilber in einer Röhre aufgefangen wurden, in der sich über

*) A. Baeyer, diese Annalen CXL, 295.

dem Quecksilber eine Schichte Natronlauge zur Absorption der Salzsäure befand. Das erhaltene Gas brannte mit blauer Flamme und wurde durch eine Kupferchlorürlösung vollständig absorbirt, bestand mithin aus reinem Kohlenoxyd. Die Producte der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrophtalsäure sind demnach: Benzoylchlorid, Kohlenoxyd, Salzsäure und Phosphoroxychlorid, die sich nach folgender Gleichung bilden:

$$C_6H_6(CO_2H)_2 + 2PCl_5 = C_6H_5(COCl) + CO + 3HCl + 2POCl_3.$$

6) *Hydrophtalsäure und Schwefelsäure.* — Hydrophtalsäure löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure unter lebhafter Gasentwickelung auf. Das entweichende, nach schwefliger Säure riechende Gas wurde über Wasser aufgefangen, welches die schweflige Säure aufnahm; es brannte dann mit blauer Flamme und wurde durch eine Kupferchlorürlösung, wie bei Nr. 5, vollständig absorbirt. Kohlenoxyd und schweflige Säure sind demnach die gasförmigen Producte bei dieser Reaction. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört wurde das Erwärmen unterbrochen und der Inhalt des Kölbchens, an dessen Wände sich Krystalle von Phtalsäureanhydrid angesetzt hatten, mit Wasser verdünnt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen lieferte der ausgeschiedene Krystallbrei zwei Producte: Benzoësäure, die mit den Wasserdämpfen überging, und Phtalsäure, die zurückblieb.

Eine Analyse der letzteren gab folgende Zahlen:

0,2402 Grm. lieferten 0,509 CO_2 und 0,0801 H_2O, woraus sich 57,8 pC. C und 3,7 pC. H berechnen, während Phtalsäure 57,8 pC. C und 3,6 pC. H verlangt.

Wie sich aus den Producten ergiebt laufen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrophtalsäure zwei Processe nebeneinander; es entsteht Phtalsäure durch Reduction der Schwefelsäure, und es bilden sich durch Wasser-

entziehung Benzoësäure und Kohlenoxyd, wie es folgende beiden Gleichungen veranschaulichen:

$$C_6H_6(CO_2H)_2 + 8H_2O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2 + 2H_2O + 8O_2$$

und

$$C_6H_6(CO_2H)_2 = C_6H_5(CO_2H) + CO + H_2O.$$

7) *Einwirkung von Brom.* — Tropft man zu einer Lösung von Hydrophtalsäure Brom, so verschwindet sofort die Farbe des letzteren; erwärmt man die Lösung, nachdem man so viel Brom hinzugegeben hat, dafs die Flüssigkeit schwach gefärbt bleibt, so beginnt eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure. Bei der Destillation der Flüssigkeit geht mit den Wasserdämpfen eine Säure über, deren Eigenschaften keinen Zweifel daran lassen, dafs sie aus reiner Benzoësäure besteht. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei 121°.

Folgende Gleichung entspricht der Bildung von Benzoësäure durch Einwirkung von Brom auf Hydrophtalsäure:

$$C_6H_6(CO_2H)_2 + Br_2 = C_6H_5(CO_2H) + 2BrH + CO_2.$$

Neben Benzoësäure entsteht noch Phtalsäure als Product der oxydirenden Wirkung des Broms.

8) *Schmelzen mit Kalihydrat.* — Schmilzt man Hydrophtalsäure mit Kalihydrat, so entweicht Wasserstoff und nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt Aether Benzoësäure. Wasserstoff und Kohlensäure sind die Producte, die neben Benzoësäure bei dieser Reaction auftreten:

$$C_6H_6(CO_2H)_2 = C_6H_5(CO_2H) + CO_2 + H_2.$$

9) *Einwirkung von verdünnter Salpetersäure.* — Eine sehr verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure von 1,42 spec. Gew. und 8 bis 10 Th. H_2O) wirkt beim Erwärmen oxydirend auf Hydrophtalsäure; es entweicht Kohlensäure und salpetrige Säure, während sich die Flüssigkeit braun färbt. Aether zieht eine stark gelb gefärbte Säure aus, die durch Ueberführen ins Kalksalz und Sublimiren gereinigt bei 121° schmolz

und die übrigen Eigenschaften der Benzoësäure besafs. Neben Benzoësäure entsteht noch etwas Phtalsäure.

10) *Chromsaures Kalium und Schwefelsäure* wirken wie die Salpetersäure auf eine Lösung von Hydrophtalsäure. Beim Erwärmen beginnt sofort Entwickelung von Kohlensäure und Reduction der Chromsäure.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen lassen sich die beiden entstandenen Säuren, Benzoësäure und Phtalsäure, trennen.

11) *Erhitzen der Hydrophtalsäure.* — Steigert man die Temperatur über 200°, so schmilzt die Hydrophtalsäure, während gleichzeitig Wasser entweicht, zu einer bernsteingelben Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen bläht sich dieselbe auf, es geht ein gelbes, in der Vorlage erstarrendes Oel über und in der Retorte hinterbleibt eine leichte Kohle. Durch Sublimiren war der erhaltene Körper nicht zu reinigen; aus alkoholfreiem Aether umkrystallisirt wurden dagegen neben einem schmierigen Oele farblose Krystalle von Phtalsäureanhydrid erhalten. Sie sublimirten beim Erhitzen in schönen langen Nadeln, die bei 129° schmolzen *) und bei der Analyse folgende Zahlen gaben :

0,2474 Grm. Substanz gaben 0,5886 CO_2 und 0,0648 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_8	96	64,87	64,90
H_4	4	2,70	2,91
O_3	48	32,43	—
	148	100,00.	

*) Die von Laurent gemachte Angabe, dafs der Schmelzpunkt des Phtalsäureanhydrids bei 105° liegt, ist unrichtig; wir haben ihn bei direct aus Phtalsäure dargestelltem Anhydrid mehreremal bestimmt und stets bei 129° C. gefunden. Durch wiederholtes Sublimiren trat keine Aenderung ein.

12) *Bildung von Benzoësäureäther aus Hydrophtalsäure.* — Bei einem Versuch, den Aether der Hydrophtalsäure durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung derselben zu gewinnen, trat sehr bald der Geruch nach Benzoëäther auf. Beim Fractioniren des mit Wasser ausgefällten Oels ging der gröfste Theil ungefähr bei dem Siedepunkte des Benzoësäureäthyläthers über.

0,3780 Grm. gaben 0,9281 CO_2 und 0,2373 H_2O, entsprechend 67,9 pC. C und 7,2 pC. H, während Benzoëäther 68,3 pC. C und 7,2 pC. H verlangt.

Dem Benzoësäureäther war etwas Phtalsäureäther *) beigemengt, der sich wahrscheinlich in Folge einer Beimengung von Phtalsäure gebildet hatte.

Die Bildung von Benzoësäureäther erfolgt vermuthlich unter gleichzeitigem Auftreten von Ameisensäureäther, gemäfs folgender Gleichung :

$$C_6H_6(CO_2H)_2 + 2\,C_2H_6O = C_6H_5(CO_2C_2H_5) + CHO_2,\,C_2H_5 + 2\,H_2O.$$

---

*) Ueber den Phtalsäureäther existirt nur die Angabe Laurent's, dafs beim Behandeln von Phtalsäure mit Alkohol und Salzsäure ein schweres Oel entsteht, welches er nicht weiter untersucht hat. Um mit Bestimmtheit zu erfahren, ob unter den Umständen, unter denen aus Hydrophtalsäure Benzoëäther entsteht, sich aus der Phtalsäure Phtalsäureäther bilde, leiteten wir in die alkoholische Lösung der Phtalsäure Salzsäure. Das durch Fällen mit Wasser erhaltene Product wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen und rectificirt. Bei 288° C. (corrigirt bei 295°) destillirte ein farb- und geruchloses Oel, von der Zusammensetzung des *Phtalsäureäthers* $C_6H_4(CO_2C_2H_5)_2$:

0,2370 Grm. gaben 0,5623 CO_2 und 0,1364 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	64,86	64,71
H_{14}	14	6,30	6,39
O_4	64	28,84	—
	222	100,00.	

13. *Verhalten der Hydrophtalsäure gegen Natriumamalgam.* — Es ist uns nicht gelungen, aus der Hydrophtalsäure ein weiteres Reductionsproduct zu erhalten; als wir Natriumamalgam in der Hitze und in saurer Lösung auf Hydrophtalsäure einwirken liefsen, erhielten wir nur eine braune harzige Masse, die wir nicht weiter verfolgten. Wir führen dieses negative Resultat hier an, weil es uns als characteristisch für die zweibasische Phtalsäure erscheint, dafs gerade 2 Atome Wasserstoff leicht hinzutreten.

V. Ueber das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den thierischen Organismus;

von *C. Graebe* und *O. Schultzen.*

An die schöne Entdeckung von Wöhler, Ure und Keller, dafs die genossene Benzoësäure im Harn als Hippursäure wieder erscheint, reihen sich eine Anzahl von Versuchen, die den Zweck hatten, zu ermitteln, in welcher Art sich andere aromatische Säuren im Organismus verhalten. Nach dem Genusse von Nitrobenzoësäure fand Bertagnini im Harn Nitrohippursäure, und aus Salicylsäure erhielt er auf dieselbe Weise Salicylursäure. In Uebereinstimmung hiermit bildet sich nach Kraut aus Toluylsäure im Organismus Tolursäure; ein abweichendes Verhalten zeigen dagegen Anissäure (Bertagnini) und Chlorbenzoësäure (Beilstein und Schlun). Die beiden letzten Säuren erscheinen nach den genannten Chemikern unverändert im Harn wieder. Warum sich Anissäure und Chlorbenzoësäure verschieden von Nitrobenzoësäure und Salicylsäure verhalten, ist weder chemisch

noch physiologisch zu erklären; wir glaubten daher den Grund, dafs nicht die entsprechenden Hippursäuren aus denselben entstanden waren, in der individuellen Natur der zu den Versuchen benutzten Organismen suchen zu müssen, und nahmen deshalb die Untersuchung wieder auf. Unsere Vermuthung hat sich, wie unten gezeigt werden wird, als richtig erwiesen, indem wir in der That aus Anissäure und Chlorbenzoësäure Anisursäure und Chlorhippursäure erhielten.

Eine Säure, die gleichfalls nicht die entsprechende Hippursäure liefert, ist die Zimmtsäure; nach den Versuchen von Erdmann und Marchand wird sie beim Durchgang durch den Organismus in gewöhnliche Hippursäure verwandelt. Bei einer Wiederholung des Versuchs gelangten wir zu demselben Resultat, welches sehr erklärlich ist, da Zimmtsäure leicht durch oxydirende Mittel in Benzoësäure übergeht. Um die hieraus geschöpfte Vermuthung, dafs alle aromatischen Säuren, die das Carboxyl in einer Seitenkette enthalten, im Organismus eine Oxydation erleiden, zu prüfen, untersuchten wir den Harn nach Genufs von Mandelsäure, und fanden, wie erwartet, Hippursäure. Nachdem die oben angeführten widersprechenden Angaben aufgeklärt sind, darf man allgemein annehmen, dafs alle aromatischen einbasischen Säuren, die resorbirt werden, dann die entsprechenden Hippursäuren geben, wenn das Carboxyl einen Wasserstoff des Benzols ersetzt; befindet sich dasselbe aber in einer Seitenkette, so findet zuerst eine Oxydation statt, in Folge der eine Säure entsteht, die an der Stelle der Seitenkette nur die Carboxylgruppe enthält und die dann die entsprechende Hippursäure liefert.

Chlorhippursäure. — Wir nahmen am Abend 2 Grm. Chlorbenzoësäure und sammelten den am folgenden Morgen gelassenen Harn, verdampften denselben zur Syrupconsistenz

und übergossen ihn dann mit Alkohol. Das Filtrat wurde verdunstet, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgezogen; nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine sauer reagirende ölige Masse, die sich in heifsem Wasser löste und beim Erkalten wieder als Oel ausschied, welches nicht erstarrte. Wir führten die so erhaltene Säure durch Digeriren mit Kalkwasser und Fällen des überschüssigen Kalkes mittelst Kohlensäure in das Calciumsalz über. Beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirte es in silberglänzenden Blättchen, die in heifsem Wasser leicht, schwieriger in kaltem löslich waren.

Die Analyse führte zur Formel des chlorhippursauren Calciums, $[C_9H_7ClNO_3]_2Ca + 4\,H_2O$.

I. 0,9087 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,1260 H_2O.

II. 0,2107 Grm. bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,0610 H_2O und 0,3565 CO_2.

III. 0,2490 Grm. desselben Salzes gaben 0,1465 AgCl.

IV. 0,4866 Grm. desselben Salzes gaben 0,0590 CaO.

	berechnet	gefunden
C	46,46	46,14
H	3,01	3,20
Cl	15,28	15,15
N	6,00	—
Ca	8,60	8,64
O	20,65	—
	100,00.	
$4\,H_2O$	13,40	13,82.

Die aus Chlorbenzoësäure im Organismus gebildete Chlorhippursäure ist identisch mit der von Otto *) durch Einwirkung von Chlor auf Hippursäure dargestellten Säure, die auch nicht erstarrte und deren Kalksalz denselben Krystallwassergehalt ergab, den wir fanden.

*) Diese Annalen CXXII, 129.

Anisursäure. — Der nach dem Genufs von Anissäure erhaltene Harn wurde wie bei der Chlorbenzoësäure behandelt; der gröfste Theil der Anisursäure schied sich auf Salzsäurezusatz zu der verdampften alkoholischen Lösung in Krystallen aus, die abfiltrirt wurden. Aus der Mutterlauge wurde durch Ausziehen mit Aether eine weitere Menge von Anisursäure erhalten. Die durch Krystallisation gereinigte Säure bestand aus spröden blätterigen Krystallen, die sich in heifsem Wasser reichlich, wenig in kaltem lösten.

0,308 Grm. Substanz gaben 0,653 CO_2 und 0,153 H_2O.

0,3383 Grm. Substanz gaben 0,3265 Platinsalmiak.

Die Formel $C_{10}H_{11}NO_4$ verlangt :

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	57,41	57,82
H_{11}	11	5,27	5,51
N	14	6,70	6,06
O_4	64	30,62	—
	209	100,00.	

Anisursaures Calcium, $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Ca + 3H_2O$. — Aus Anisursäure und kohlensaurem Calcium erhalten; krystallisirt in farblosen glasglänzenden Tafeln, die in heifsem Wasser sehr löslich sind und auch von kaltem reichlich gelöst werden.

0,2817 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 140° 0,0288 H_2O.

0,2525 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,0305 CaO.

	berechnet	gefunden
$(C_{10}H_{10}NO_4)_2$	91,23	—
Ca	8,77	8,63
	100,00.	
$3H_2O$	10,49	10,23.

Anisursaures Silber, $C_{10}H_{10}AgNO_4$. — Es wurde durch Fällen des anisursauren Ammoniums mit salpetersaurem Silber als weifser Niederschlag erhalten, der in heifsem Wasser leicht, wenig in kaltem löslich war. Beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung schied es sich in zarten zu Kugeln gruppirten Täfelchen aus, die kein Krystallwasser enthielten.

0,2884 Grm. gaben 0,0305 Ag.

	berechnet	gefunden
$C_{10}H_{10}NO_4$	65,82	—
Ag	34,18	34,09
	100,00.	

Hippursäure aus Zimmtsäure. — Der Eine von uns nahm am Abend 3 Grm. Zimmtsäure; der Morgenharn lieferte, wie oben behandelt, reichlich Hippursäure.

0,2467 Grm. gaben 0,5410 CO_2 und 0,1190 H_2O; hieraus berechnen sich 59,9 pC. C und 5,3 pC. H, während Hippursäure 60,3 pC. C und 5,0 pC. H verlangt.

Hippursäure aus Mandelsäure. — Indem wir wie bei der Zimmtsäure verfuhren, erhielten wir eine Säure von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der gewöhnlichen Hippursäure.

0,1823 Grm. lieferten 0,4048 C und 0,0883 H, woraus sich berechnen 60,58 pC. C und 5,37 pC. H.

Phtalsäure. — In der Hoffnung, aus der Phtalsäure eine Säure zu erhalten, die in ähnlicher Beziehung zu ihr stehen würde, wie die Hippursäure zur Benzoësäure, untersuchten wir wiederholt den Harn nach Genufs von Phtalsäure. Wir behandelten denselben genau, wie bei der Chlorbenzoësäure, und erhielten durch öfteres Ausziehen mit Aether geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz, die sich in Wasser sehr leicht, schwierig in Aether löste.

Obgleich wir den Versuch mehrere Male wiederholten, gelang es uns nicht, die nöthige Menge zu gewinnen, um ihre Natur festzustellen. Die leichte Löslichkeit des entstandenen Products in Wasser und die geringe in Aether war vermuthlich schuld, dafs wir sie nicht in reichlicherer Menge aus dem Harne erhalten konnten.

Gewöhnliche Hippursäure, die sich möglicherweise durch Abspaltung von einem Molecul Kohlensäure aus der Phtalsäure hätte bilden können, fand sich nicht im Harn vor.

Tyrosin. — Eben so unglücklich, wie bei der Phtalsäure, waren wir bei unseren Versuchen mit Tyrosin. Wir konnten es nach dem Genufs weder unverändert im Harne wiederfinden, noch eine Substanz aus letzterem erhalten, die sich als ein Zersetzungsproduct desselben ansehen liefse.

Wir hatten erwartet, dafs sich aus dem Tyrosin im Organismus die Hippursäure der Paraoxybenzoësäure bilden würde, da nach den Versuchen von Barth *) dem Tyrosin wahrscheinlich folgende Formel $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_3(H_2N)(CO_2H)\end{cases}$ zukommt. Vermuthlich wurde es in Folge seiner Schwerlöslichkeit nicht oder nur in geringer Menge resorbirt.

VI. Ueber Methoxybenzoësäure;

von *Denselben.*

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit **) nachgewiesen, dafs die aus Gaultheriaöl und Kali entstehende Verbindung Kaliumsalicylsäuremethyläther ist und dafs sich aus derselben Methylsalicylsäure erhalten läfst; gleichzeitig hat derselbe gezeigt, dafs aus der Paraoxybenzoësäure auf dieselbe Art der Natriumparaoxybenzoësäureäther und die Anissäure dargestellt werden können. Zweck dieser Arbeit ist nachzu-

*) Diese Annalen CXXXVI, 110.

**) Daselbst CXXXIX, 134.

weisen, dafs in Bezug auf die genannten Derivate die Oxybenzoësäure sich wie ihre beiden Isomeren verhält. Unsere Absicht, gleichzeitig die noch wenig gekannte Oxybenzoësäure ausführlich zu studiren, haben wir wegen der Mühe, gröfsere Mengen darzustellen, aufgegeben und uns darauf beschränkt, den Aether und die Methoxysäure zu untersuchen.

Zur Gewinnung der Oxybenzoësäure benutzten wir die von Fischer *) beschriebene Methode, verfuhren nur insoweit abweichend, dafs wir nach vollendeter Einwirkung der salpetrigen Säure auf die kochende wässerige Lösung der Amidobenzoësäure (auf 1 Theil Säure 100 Theile Wasser) dieselbe nicht direct eindampften, sondern sie zuerst mit Schlämmkreide neutralisirten, um Verluste durch Verflüchtigung der Oxybenzoësäure mit den Wasserdämpfen zu vermeiden. Das stark gefärbte Kalksalz wurde durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle entfärbt und aus der concentrirten Lösung die Oxybenzoësäure mit Salzsäure gefällt.

Oxybenzoësäureäthyläther, $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$. — Wir stellten denselben durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure und Ausfällen mit Wasser dar. Aus Aether umkrystallisirt wurde er in harten Tafeln erhalten, die bei 72 bis 74° schmolzen und bei höherer Temperatur destillirten. In kaltem Wasser ist er kaum, in heifsem ziemlich löslich; beim Erkalten seiner heifs gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt er in ziemlich grofsen Tafeln, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen. Durch concentrirte Natronlauge entsteht in der Kälte eine weifse Krystallmasse, die in Wasser löslich ist.

0,2400 Grm. gaben 0,5702 CO_2 und 0,1841 H_2O.

---

*) Diese Annalen CXXVII, 137.

	berechnet		gefunden
C_9	108	65,06	64,79
H_{10}	10	6,03	6,21
O_3	48	28,91	—
	166	100,00.	

Natriumoxybenzoësäureäther, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.$, wird als weifser, in Alkohol und Wasser leicht löslicher Krystallbrei auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zu Oxybenzoësäureäther erhalten. Durch Kochen der wässerigen Losung entsteht oxybenzoësaures Natrium und Alkohol; Salzsäure bewirkt Rückbildung von Oxybenzoësäureäther.

In einer zugeschmolzenen Röhre mit Jodmethyl auf 140° erhitzt, wird nach folgender Gleichung

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + JCH_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + JNa$$

Methoxybenzoësäureäther gebildet, welcher durch Kochen mit Kali die Methoxybenzoësäure liefert.

Methoxybenzoësäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$. — Sie läfst sich einfacher, wie auf die vorher angegebene Art, durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoësäure, 2 Mol. KHO und 2 Mol. JCH_3 in zugeschmolzenen Röhren auf 140° und Zersetzen des so gebildeten Methoxybenzoësäuremethyläthers mit Kalilauge erhalten. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in farblosen, langen, der Anissäure ähnlichen Nadeln, die sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser lösen; auch in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie sublimirt unzersetzt in Nadeln und schmilzt bei 95° C.

0,2058 Grm. gaben 0,4755 CO_2 und 0,1030 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_8	96	63,15	63,01
H_8	8	5,26	5,56
O_3	48	31,59	—
	152	100,00.	

Durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalium oder mit Ammoniak erhält man das Kalium- und Ammoniumsalz, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und aus der über Schwefelsäure verdampften Lösung gut krystallisiren.

Methoxybenzoësaures Calcium, $(C_8H_7O_3)_2Ca + H_2O$. — Kohlensaures Calcium löst sich in der freien Säure. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Salz in Nadeln aus, die in heifsem Wasser leicht, weniger in kaltem löslich sind.

0,2475 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0110 H_2O und gaben 0,0400 CaO.

	berechnet		gefunden
$(C_8H_7O_3)_2$	302	88,4	—
Ca	40	11,6	12,1
	342	100,0.	
H_2O	18	5,0	4,4.

Methoxybenzoësaures Silber, $C_8H_7AgO_3$. — Salpetersaures Silber fällt aus einer Lösung von methoxybenzoësaurem Ammon einen weifsen Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, leicht in heifsem löslich ist. Beim Erkalten der warm gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt das Salz in langen glänzenden Nadeln.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck.

Ueber die Hydrokaffeesäure und die Hydroparacumarsäure;

von *H. Hlasiwetz.*

Ich habe kürzlich gezeigt, dafs die aus der Kaffeegerbsäure abscheidbare Kaffeesäure mit der Zimmtsäure, Cumar-

säure und Paracumarsäure einer Reihe angehört, in der der Sauerstoff von Glied zu Glied um ein Atom steigt.

Die Zimmtsäure hat nun Erlenmeyer in eine Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure) *), die Cumarsäure Zwenger in eine Hydrocumarsäure (Melilotsäure)**) verwandelt, Säuren, welche sich von den ersteren durch $+ H_2$ unterscheiden.

Es war mir darum von Interesse, zu erfahren, ob die Kaffeesäure und die Paracumarsäure eben so leicht wie die beiden anderen genannten in Hydrosäuren überführt werden können.

Der Versuch hat gezeigt, dafs diefs der Fall ist.

Hydrokaffeesäure.

Erhält man Kaffeesäure mit Wasser und einer angemessenen Menge Natriumamalgam in einem Kolben, der mit einem Kühlapparat verbunden ist, nur $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang im schwachen Sieden, so ist die Bildung der Hydrokaffeesäure vollendet. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit ist dann fast farblos geworden, ist aber bei dem freien Alkali, was sie enthält, so empfindlich für den Sauerstoffzutritt, dafs man sie absättigen mufs, ohne den Kolben zu öffnen. Man läfst zu dem Ende durch das Kühlrohr verdünnte Schwefelsäure zufliefsen und giefst die angesäuerte Lösung schnell in eine Schale vom Quecksilber ab.

Nach dem Erkalten zieht man die neue Säure mit Aether aus. Man verjagt den Aether, nimmt den syrupösen Rückstand in Wasser auf und läfst durch langsames Verdunsten krystallisiren.

Bei der Leichtlöslichkeit der Hydrokaffeesäure dauert es mehrere Tage, bis die gröfste Menge diese Form angenommen

*) Diese Annalen CXXXVII, 327.

**) Daselbst CXXXVI, 256.

hat. Die Krystalle sind dem rhombischen System angehörig, oft sehr schön ausgebildet, völlig farblos, von schwach saurem Geschmack, entschieden saurer Reaction und ohne Gehalt an Krystallwasser.

Ihre wässerige Lösung reducirt die Trömmer'sche Kupferflüssigkeit und Silbersalpeter mit Leichtigkeit. Sie wird von Bleizucker weifs gefällt und von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Diese grüne Färbung wird auf Zusatz von Soda dunkelkirschroth. Mit einem Alkali versetzt und der Luft dargeboten wird die Lösung der Hydrokaffeesäure schwach röthlich oder bräunlich. Wird sie hierbei grün, so ist die Säure nicht rein, mufs noch einigemale umkrystallisirt und von den Mutterlaugen gut abgespült werden. Bromwasser färbt sie braunroth, ohne etwas auszuscheiden. Dampft man ein, so hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher, dunkelbrauner, harzartiger Rückstand, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Die Analysen der Hydrokaffeesäure ergaben die Formel $C_9H_{10}O_4$.

I. 0,3384 Grm. gaben 0,7352 Kohlensäure und 0,1682 Wasser.
II. 0,3386 „ „ 0,741 „ „ 0,169 „
III. 0,293 „ „ 0,6342 „ „ 0,139 „

	$C_9H_{10}O_4$	I.	II.	III.
C	59,3	59,3	59,4	59,0
H	5,5	5,5	5,5	5,6.

Die Säure scheint nur amorphe Salze zu geben.

Mit kohlensaurem Baryum oder Calcium abgesättigte Lösungen färben sich an der Luft dunkler und trocknen gummiartig ein. Ich habe daher, um eine Zersetzung zu vermeiden, die concentrirten Laugen mit Alkohol gefällt, die weifsen Niederschläge abgepreſst und getrocknet. Sie sind von erdigem Ansehen und werden beim Reiben sehr electrisch. Verdünnte Lösungen derselben mit Eisenchlorid zusammengebracht färben sich dunkelblau, bei einem Ueberschufs des

Chlorids grün. Salpetersaures Silber wird sofort schwarz, pulverig reducirt. Eben so scheidet sich auf Zusatz von essigsaurem Kupfer fast momentan rothes Kupferoxydul aus.

Baryumsalz :

0,322 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,152 schwefelsaures Baryum.

Calciumsalz :

0,260 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,089 schwefelsaures Calcium.

	$C_9H_9CaO_4$	gefunden		$C_9H_9BaO_4$ *)	gefunden
Ca	9,9	10,0	Ba	27,5	27,7.

Bleisalz. — Der weifse Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Hydrokaffeesäurelösung hervorbringt, trocknet zu grünlichen Stücken ein, giebt zerrieben ein graugrünes Pulver, und entspricht bei 130° getrocknet der Formel $C_9H_7Pb_3O_4$ **).

I. 0,2982 Grm. Substanz gaben 0,2204 Kohlensäure und 0,043 Wasser.

0,2982 Grm. Substanz gaben 0,206 Bleioxyd.

II. 0,4694 Grm. Substanz von anderer Bereitung gaben 0,3838 Kohlensäure und 0,065 Wasser.

0,4694 Grm. Substanz von derselben Bereitung gaben 0,3099 Bleioxyd.

	$C_9H_7Pb_3O_4$	I.	II.
C	22,1	21,1	22,3
H	1,4	1,6	1,5
Pb	63,5	63,8	63,2.

Die Hydrokaffeesäure hat demnach dieselbe empirische Formel wie die Umbellsäure ***).

Mit ihr zugleich bildet sich bei der Reaction zwischen Natriumamalgam und Kaffeesäure constant eine kleine Menge eines Körpers, den ich im reinen Zustande noch nicht darstellen konnte, der sich in den letzten Mutterlaugen ansammelt, die sehr gefärbt sind und nicht mehr krystallisiren.

*) Ca = 20; Ba = 68,5.

**) Pb = 103.

***) Diese Annalen CXXXIX, 102.

Er ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft seiner selbst sehr verdünnten Lösung, prächtig grasgrün zu werden, wenn man sie mit einer Spur freien Alkali's versetzt.

Diese Eigenschaft theilt er mit einer Verbindung, die sich neben Protocatechusäure bildet, wenn man Guajakharz mit Kalihydrat oxydirt.

In der betreffenden Abhandlung *) ist für sie unter anderem die Formel $C_9H_{10}O_3$ als möglich angeführt, die an eine Beziehung zur Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ und Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ denken liefse.

Ohne Zweifel ist sie die Protocatechusäure liefernde Substanz des Guajakharzes. Vielleicht kann ich später hierüber Genaueres mittheilen.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch angeben, wie man sich gröfsere Mengen *Kaffeesäure* mit Leichtigkeit darstellen kann.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt bereitet ein Extract. coffeae alc. und verzeichnet es in seiner Preisliste mit 5 Thlr. 10 Sgr. das Pfund.

Dasselbe ist das beste Material für die Gewinnung der Kaffeesäure, und überhebt aller umständlichen Vorarbeiten.

Ich nehme 50 Grm. dieses steifen Extracts, löse es in 100 bis 120 CC. warmen Wassers, füge 50 Grm. festes Aetzkali hinzu und lasse in einem geräumigen Kolben, der mit einem Kühlapparat versehen ist, eine Stunde lang kochen.

Dann wird der Inhalt in eine Schale geleert, mit etwa 200 CC. Wasser nachgespült, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, filtrirt und mit Aether dreimal ausgeschüttelt.

---

*) Diese Annalen CXXX, 353.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Kaffeesäure wird in siedendem Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt. 50 Grm. Extract gaben mir 6 bis 7 Grm. reine Kaffeesäure.

Hydroparacumarsäure.

Mit einer von der Untersuchung der Paracumarsäure *) erübrigten Quantität Substanz hat Herr Malin den im Vorstehenden beschriebenen, mit der Kaffeesäure ausgeführten Versuch wiederholt.

Bei der Isomerie der Paracumarsäure mit der Cumarsäure war zu erwarten, dafs man hierbei eine der Hydrocumarsäure (Melilotsäure) Zwenger's isomere Säure erhalten werde.

Nach $^3/_4$ stündigem Kochen einer Lösung der Paracumarsäure mit Natriumamalgam war die Bildung der neuen Verbindung erfolgt, und Aether entzog sie der mit verdünnter Schwefelsäure abgesättigten Flüssigkeit nach zweimaligem Ausschütteln vollkommen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers, Auflösen des syrupartigen Rückstandes in Wasser und Verjagen der letzten Aethermengen krystallisirte sie sehr bald in schönen, wohl ausgebildeten kleinen Krystallen des monoklinoëdrischen Systems.

Sie verliert bei 100° nichts an Gewicht und schmilzt bei 125°.

0,3271 Grm. Substanz gaben 0,7793 Kohlensäure und 0,1791 Wasser.

	$C_9H_{10}O_3$	
C	65,1	65,0
H	6,0	6,1.

Die Hydroparacumarsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung wird nicht gefällt von

*) Diese Annalen CXXXVI, 31.

essigsaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid, kaum verändert durch Eisenchlorid.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen weifsen Niederschlag. Alkalische Kupferlösung wird beim Kochen reducirt.

Mit Bromwasser entsteht eine milchige Trübung, weiterhin eine harzige Ausscheidung einer Bromverbindung. Eine Lösung der Säure in Ammoniak giebt beim freiwilligen Verdunsten strahlige Krystalle eines Ammoniumsalzes. Die Lösung desselben bleibt unverändert auf Zusatz von Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaurem Kupfer. Salpetersaures Silber bringt darin einen amorphen Niederschlag hervor, der sich am Lichte etwas färbt. Von demselben gaben:

0,3479 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,1456 Silber.

0,3706 Grm. lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen 0,0227 Wasser.

	$C_9H_9AgO_3$	gef.		$C_9H_9AgO_3$	ber.	gef.
Ag	39,6	39,0		H_2O	6,2	6,1.

Die Hydroparacumarsäure ist das dritte Glied einer Gruppe isomerer Säuren, in welche noch die Melilotsäure und die Phloretinsäure gehören.

Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter Ammoniake;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe in einer früheren Mittheilung **) einen mit dem Amylharnstoff isomeren Harnstoff beschrieben, welcher zu

*) Bulletin de la société chimique de Paris VII, 143.

**) Diese Annalen CXXXIX, 327.

diesem in derselben Beziehung steht wie der Pseudoamylalkohol zu dem Amylalkohol. Bei Fortsetzung dieser Untersuchungen konnte ich constatiren, dafs die zwischen diesen letzteren Körpern existirende Isomerie sich bis auf die von ihnen sich ableitenden zusammengesetzten Ammoniake erstreckt. Ich will hier das *Isoamylamin* kennen lehren.

Zur Darstellung dieser Base schliefst man den Pseudo-Amylharnstoff mit concentrirter Kalilauge, welcher man noch Stücke von festem Aetzkali zusetzt, in Kolben aus sehr schwer angreifbarem Glase ein. Man erhitzt während mehrerer Tage im Oelbad auf 150°, bis die Krystalle des Pseudo-Harnstoffs ganz verschwunden sind und an ihrer Stelle sich eine leichte Flüssigkeit gebildet hat. Nach dem Erkalten decantirt man die letztere, und destillirt sie über Aetzbaryt. Es entwickelt sich zuerst Ammoniak, und dann geht das neue zusammengesetzte Ammoniak über. Bei 90° ist der Baryt trocken. Man reinigt das Uebergegangene durch eine nochmalige Rectification. Es ist Isoamylamin.

Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_5H_{13}N$ *) :

	berechnet	gefunden			
C	68,96	68,65	70,00	68,88	68,54
H	14,94	15,30	14,93	15,21	15,34
N	16,10	—	—	—	—
	100,00.				

Im reinen Zustande siedet dieser Körper bei 78,5° (corrigirt); sein spec. Gewicht bei 0° ist = 0,755. — Hiernach ist das Isoamylamin sehr bestimmt von dem Amylamin verschieden, welches gegen 95° siedet und dessen spec. Gewicht bei 0° = 0,815 gefunden worden ist.

Das Isoamylamin besitzt, wie das Amylamin, einen stark hervortretenden ammoniakalischen Geruch. Es mischt sich

*) C = 12, H = 1, O = 16, Pt = 197,4.

mit Wasser nach allen Verhältnissen, unter sehr bemerkbarer Wärmeentwickelung. Diese Lösung fällt die Metallsalze; sie löst das Kupferoxydhydrat wieder auf.

Erhitzt man den Isoamylamindampf in Berührung mit Aetzbaryt stark, so wird dieser plötzlich glühend. Ich habe dieses Erglühen nicht wahrgenommen, als ich den Dampf rasch über Baryt streichen liefs, der in einer Glasröhre stark erhitzt war. Aber die flüchtige Base zersetzte sich unter diesen Umständen theilweise, unter Entwickelung einer kleinen Menge verbrennlicher Gase, und ohne dafs ich die Bildung von Amylen nachweisen konnte. Zugleich bildete sich eine kleine Menge Cyanbaryum. — Das Isoamylamin widersteht vollkommen einem auch längere Zeit fortgesetzten Erhitzen auf 250°.

Brom zersetzt eine concentrirte Lösung von Isoamylamin in Wasser kräftig. Schüttelt man das Ganze, bei Anwesenheit eines Ueberschusses der Base, so tritt Temperaturerhöhung ein und das Brom wandelt sich, ohne Gasentwickelung, zu einer orangegelben Flüssigkeit um. Die letztere geht bei der Destillation mit Wasser in Form einer schweren dunkelgelben Flüssigkeit über. Für sich allein erhitzt ist sie nicht unzersetzt flüchtig, sondern zersetzt sie sich unter Aufblähen und schliefslich unter Verkohlen. Sie ergab bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C_5H_{12}BrN$ stimmen.

	berechnet	gefunden
C	36,14	36,43
H	7,22	7,43.

Die alkalische Flüssigkeit, von welcher sie abgeschieden war, enthielt bromwasserstoffsaures Isoamylamin in Lösung.

Chlorwasserstoffsaures Isoamylamin. — Krystallisirt erhält man es durch Auflösen des vollkommen trockenen Salzes in Alkohol und Zusatz von Aether zu der sehr concentrirten Lösung. Das chlorwasserstoffsaure Salz scheidet sich in kry-

stallinischen Blättchen aus. Gießt man Aether über eine concentrirte alkoholische Lösung und läfst die beiden übereinander lagernden Schichten sich langsam mischen, so scheidet sich das Salz in schönen Octaëdern mit quadratischer Basis aus. Diese Krystalle sind sehr glänzend; der Luft ausgesetzt werden sie matt. Das chlorwasserstoffsaure Isoamylamin ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die Formel des getrockneten Salzes ist $C_5H_{13}N$, HCl.

	berechnet	gefunden	
C	48,58	48,81	48,77
H	11,33	11,75	11,75
Cl	28,74	29,09.	

Doppelsalz von chlorwasserstoffsaurem Isoamylamin und Platinchlorid; $2(C_5H_{13}N, HCl), PtCl_4$. — Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Sie unterscheidet sich durch diese Eigenschaften von dem entsprechenden Amylaminsalz, welches sich sofort ausscheidet, wenn man Platinchlorid zu einer mäfsig concentrirten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Amylamin setzt. Bei freiwilligem Verdunsten einer concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich das Platindoppelsalz des Isoamylamins in schönen rothen, dem monoklinometrischen System angehörigen Krystallen aus. Die Analyse derselben ergab :

	berechnet	gefunden
C	20,46	20,67
H	4,77	5,01
N	4,77	5,17
Pt	33,63	33,33.

Doppelsalz von chlorwasserstoffsaurem Isoamylamin und Goldchlorid; $C_5H_{13}N$, HCl, $AuCl_3$. — Es scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in grofsen gelben, gleichfalls dem monoklinometrischen System angehörigen Krystallen aus *).

*) Friedel hatte die Gefälligkeit, alle diese Krystalle zu bestimmen. Ich werde seine Messungen in meiner ausführlichen Abhandlung mittheilen.

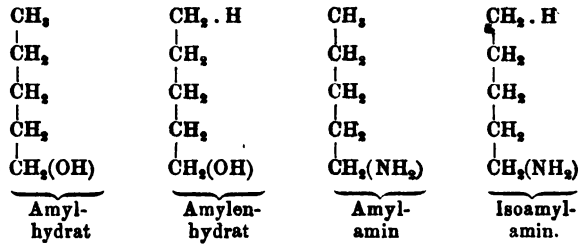
	berechnet	gefunden
C	14,05	13,79
H	3,27	3,64
Au	46,13	45,86.

Nach dem, was im Vorhergehenden mitgetheilt wurde, kann kein Zweifel bezüglich der Isomerie des Isoamylamins mit dem Amylamin bleiben. Es wird leicht sein, die Zahl dieser Isomerieen zu vergröfsern, indem man die jodwasserstoffsauren Verbindungen des Butylens, des Hexylens, des Caprylens zu Harnstoffen und dann zu zusammengesetzten Ammoniaken umwandelt. Was die Interpretation dieser Isomerie betrifft, so bietet sie keine Schwierigkeit : die Beziehungen, welche zwischen dem Isoamylamin und dem Amylamin bestehen, sind derselben Art, wie die, welche sich für das Amylenhydrat und den Amylalkohol zeigen. Wie wir diefs für den Pseudoalkohol angenommen haben, bewahrt sich die Amylengruppe auch in dem Isoamylamin eine gewisse Selbstständigkeit, was sich ausdrücken läfst durch die Formeln :

$C_5H_{10}.H(OH)$ Amylenhydrat $C_5H_{10}.H(NH_2)$ Isoamylamin
$C_5H_{11}.(OH)$ Amylhydrat $C_5H_{11}.NH_2$ Amylamin.

Wenn dem so ist, weshalb zeigt das Isoamylamin keine Neigung, sich zu Amylen und Ammoniak zu spalten, während sich doch das Amylenhydrat so leicht zu Amylen und Wasser zersetzt? Diefs beruht auf der Kraft, mit welcher der Kohlenstoff den Stickstoff zurückhält. Es erfordert diefs eine kurze Erklärung. Entwickeln wir die vorstehenden Formeln *) :

*) Wenn man annimmt, dafs das Amylen $(CH_2)_5$ sei, so ist diefs eine Hypothese, welche eingehendere Discussion erheischt. Aber die Erklärung der Isomerie, welche uns beschäftigt, ist unabhängig von dieser Hypothese.



In dem Amylenhydrat entzieht das schwächer, als in dem Amylhydrat, gebundene Oxhydryl OH leicht das dritte Atom Wasserstoff aus $CH_2.H$, welches weniger innig mit dem Kohlenstoff vereinigt ist, als das dritte Atom Wasserstoff in CH_3. — In dem Isoamylamin ist die Gruppe NH_2, wenn auch durch den Stickstoff weniger fest an den Kohlenstoff genietet als in dem Amylamin, doch nicht fähig, das dritte Atom Wasserstoff aus $CH_2.H$ an sich zu reifsen, wegen der vorwiegenden Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu dem Stickstoff. Diese Verwandtschaft zeigt sich uns in der Thatsache, dafs sich bei der Einwirkung von Baryt auf Isoamylamin Cyanbaryum bildet.

Wenn, wie ich glaube, diese Betrachtungen richtig sind, so zeigen sie an einem neuen Beispiel die Nützlichkeit der Theorie der Atomicität für die Erklärung der Isomerieen.

Ueber die Umwandlung des Anilins zu Azobenzol;

von Dr. *Carl Glaser*,
Assistenten am chem. Laboratorium der Universität in Gent.

(Am 4. Februar 1866 der belg. Academie mitgetheilt.)

Durch Einwirkung reducirender Agentien auf *Nitrobenzol* entsteht gewöhnlich als Hauptproduct das *Amidobenzol*, d. h.

es findet eine einfache Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe statt; daneben treten aber noch Condensationsproducte auf, die in gewissen Fällen in überwiegender Menge sich bilden, nämlich das *Azobenzol* und das *Azoxybenzol.* Letztere Verbindung, ein prächtig rother Körper von grofsem Krystallisationsvermögen, wurde schon von Mitscherlich im Jahre 1834 durch Destillation des Nitrobenzols mit weingeistigem Kali erhalten; durch Wasserstoffaufnahme geht dieselbe in *Hydrazobenzol* über. Diese Körper bilden folgende Reductionsreihe des Nitrobenzols:

$C_6H_5NO_2$ = Nitrobenzol
$C_{12}H_{10}N_2O$ = Azoxybenzol
$C_{12}H_{10}N_2$ = Azobenzol
$C_{12}H_{12}N_2$ = Hydrazobenzol
C_6H_7N = Amidobenzol.

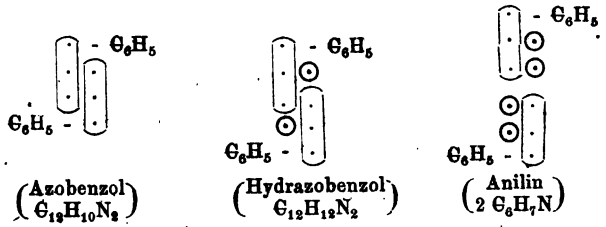
Die drei mittleren Glieder dieser Reihe sind entschieden durch Vereinigung zweier Nitrobenzolreste entstanden und gehören einer besonderen Körperklasse an, die man mit *Azoverbindungen* bezeichnet. Da dieselben im Systeme isolirt dastanden, so war es schwer, sich von ihrer Bildung und ihrer atomistischen Constitution Rechenschaft zu geben. Es war Kekulé vorbehalten, diese interessante Frage in vollkommen befriedigender Weise zu lösen *), indem seine Anschauungsweise einfach und ungezwungen uns die Beziehungen der fraglichen Körper unter sich und die Art ihrer Bildung überblicken läfst. Möge es mir gestattet sein, dessen Ansichten zum leichteren Verständnifs der im Nachfolgenden zu beschreibenden Versuche hier kurz wiederzugeben.

Das Molecul N_2 des freien Stickstoffs besteht aus zwei Atomen N + N, die durch gegenseitige Sättigung der drei Affinitäten des dreiwerthigen Stickstoffs keine freien Ver-

*) Siehe übrigens Erlenmeyer, Zeitschrift für Chem. 1863, 678.

wandtschaften mehr besitzen. Durch allmälige Lösung der beiden so verbundenen Atome können successive *zwei*, dann *vier* Verwandtschaften dieser Gruppe N_2 disponibel werden. Bei vollkommener Trennung der beiden Stickstoffe äufsern alle *sechs* Affinitäten ihre Anziehungen.

Eine solche *zweiwerthige* Gruppe N_2 ist in dem *Azobenzol* $(C_6H_5)_2N_2$ anzunehmen, in welchem dieselbe durch zweimal den Benzolrest C_6H_5 gesättigt ist. Führt man dieser Verbindung Wasserstoff zu, so werden vorerst zwei Stickstoffaffinitäten gelöst, um sich mit diesem Elemente zu verbinden; es entsteht hierdurch das *Hydrazobenzol* $(C_6H_5)_2H_2 . \overset{IV}{N_2}$. Durch weitere Wasserstoffaufnahme werden aber die beiden Stickstoffatome unter Geltendmachung ihrer sechs Affinitäten völlig getrennt, — ein Molecul Hydrazobenzol zerfällt in zwei einfachere Molecule *Amidobenzol* $2\,(C_6H_5 . H_2 . N)$. Die folgenden graphischen Formeln mögen diese Anschauungsweise verdeutlichen:



(Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$) (Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2$) (Anilin $2\,C_6H_7N$)

Diese Ansichten über die Azoverbindungen geben von der Bildung dieser Substanzen bei Reduction der Nitrokörper in einfacher Weise Rechenschaft. Der entstehende Wasserstoff bindet den Sauerstoff des Nitrobenzols und ermöglicht den dadurch in Freiheit gesetzten Stickstoffaffinitäten zweier Molecule sich zu vereinigen. Durch dieselbe Anschauungsweise wird aber auch ein neuer Weg zur Darstellung dieser Substanzen angedeutet. Es schien mir wahrscheinlich, dafs

dieselben bei Oxydation der Amidoverbindungen entstehen würden, da der entstehende Sauerstoff durch Bindung der entsprechenden Wasserstoffatome des Amidokörpers dieselbe Vereinigung zweier Molecule zur Folge haben könnte, wie es bei der Reduction der Nitrokörper der Fall ist. Ich habe nun in der That durch Oxydation des Anilins *Azobenzol*, *Azoxybenzol* und *Hydrazobenzol* erhalten.

Die Einwirkung der verschiedenen gebräuchlichen Oxydationsmittel auf das Anilin ist nicht die gleiche. Namentlich entstehen durch Einwirkung sauerstoffabgebender Säuren auf das Anilin und seine Salze zum Theil schon bekannte Farbstoffe von complicirterer Zusammensetzung. Das übermangansaure Kali soll nach älteren Angaben das Anilin zu Ammoniak und Oxalsäure oxydiren; aufser diesen Producten einer tiefer eingreifenden Zersetzung bilden sich indessen auch Azobenzol und seine Verwandte. Um diese Verbindungen zu erhalten, operirt man am Besten in folgender Weise.

15 Grm. reines Anilin wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Salzsäure versetzt, mit etwa einem Liter Wasser vermischt und unter stetem Umrühren dazu eine Lösung von 45 Grm. übermangansauren Kali's in 1 Liter Wasser gegeben. Die rothe Chamäleonlösung geht dabei durch Grün- und Rosa-farben in einen braunen Niederschlag über, die Flüssigkeit erwärmt sich etwas und nimmt dabei den eigenthümlich aromatischen Geruch an, der dem unreinen Azobenzol eigen ist. Man filtrirt nun, wascht den Niederschlag mit kaltem Wasser und unterwirft ihn, mit etwas Wasser zu einem dünnen Brei vermischt, einer Destillation im Wasserdampf. Hierbei geht das Azobenzol in Form von rothen Oeltropfen mit über, die beim Erkalten erstarren. Läfst man den Niederschlag von Manganoxyd an der Luft langsam eintrocknen, so findet man ihn mit rothen Kryställchen von Azobenzol durchwachsen, die durch kochenden

Alkohol ausgezogen werden können. Man krystallisirt das auf die eine oder andere Weise erhaltene Rohproduct als Aetheralkohol um, zur Reinigung von anhängenden öligen Nebenproducten, und erhält so rothe rhombische Krystallblättchen vom Aussehen des Azobenzols. Der Schmelzpunkt derselben wurde gleich mit dem aus Nitrobenzol dargestellten Azobenzol bei 66,5° gefunden (Mitscherlich giebt 65° an).

Diese Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2030 Grm. Substanz gaben 0,5874 Kohlensäure und 0,1046 Wasser.

Diefs entspricht :

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	79,12	78,91
H_{10}	10	5,49	5,72
N_2	28	15,39	—
	182	100,00.	

Ein Theil des so dargestellten Azobenzols wurde durch Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung in Hydrazobenzol übergeführt, und dieses durch verdünnte Schwefelsäure in das schwefelsaure Salz der mit Hydrazobenzol isomeren Base Benzidin verwandelt. Die auf diese Weise erhaltenen Körper erwiesen sich in allen Eigenschaften identisch mit den aus Nitrobenzol dargestellten, und es wurde daher für überflüssig erachtet, ihre Zusammensetzung durch die Analyse zu bestätigen.

In der Mutterlauge von der ersten Krystallisation des aus Anilin dargestellten Azobenzols bilden sich manchmal einzelne lange, heller gefärbte Nadeln, die dem Azoxybenzol gleichen und durch die Wärme der Hand schmelzen (der Schmelzpunkt des Azoxybenzols liegt bei 36°). Ferner wurden bei einer Destillation der rohen Masse in einer der kälteren Partieen des Destillationsrohres einzelne quadratische Blättchen von dem eigenthümlichen Geruche des Hydrazobenzols bemerkt, die sich beim Erhitzen, wie dieses, unter Gelbfärben, — Bildung von Azobenzol — zersetzten. Durch diese Wahr-

nehmungen ist die Bildung des *Azoxybenzols* und *Hydrazobenzols* bei Oxydation des Anilins sehr wahrscheinlich gemacht *).

Wenn man von den gleichzeitig entstehenden Nebenproducten absieht, so würde die Bildung des Azobenzols durch Oxydation des Amidobenzols durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können :

$$2\,C_6H_5.NH_2 + O_2 = C_{12}H_{10}N_2 + 2\,H_2O.$$

Diese Entstehungsweise des Azobenzols aus Anilin gewinnt vielleicht dadurch an Interesse, dafs dieselbe Reaction es möglich machen könnte, aus den Aminbasen der Fettkörper ähnlich constituirte Verbindungen darzustellen. Z. B. :

$$2\,C_2H_5.NH_2 + O_2 = C_4H_{10}N_2 + 2\,H_2O,$$

wenn solche Körper nicht der aromatischen Gruppe eigenthümlich sind. Weniger gewagt dürfte es sein, intermediäre Verbindungen anzunehmen, d. h. solche, die an der Stelle von einem Benzolrest (C_6H_5, Phenyl) Wasserstoff oder ein Alkoholradical hätten und die möglicherweise durch Oxydation von Gemischen von Anilin mit Ammoniak oder Aethylamin entstehen könnten. Z. B. :

$$C_6H_5.NH_2 + H.NH_2 + O_2 = C_6H_5.H.N_2 + 2\,H_2O$$
$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.NH_2 + O_2 = C_6H_5.C_2H_5.N_2 + 2\,H_2O.$$

*) Alexeyeff, der inzwischen die Umwandlung des Anilins in Azobenzol durch Oxydation mit übermangansaurem Kali bestätigen konnte (Zeitschrift für Chemie 1867, S. 34), zieht die gleichzeitige Bildung von *Azoxybenzol* und *Hydrazobenzol* in Zweifel. Ich erkläre mir das Auftreten dieser Nebenproducte folgendermafsen : Wenngleich übermangansaures Kali das Azobenzol nicht weiter oxydirt, so läfst sich doch annehmen, dafs ein Theil des Anilins direct in *Azoxybenzol* übergeführt wird, in ähnlicher Weise wie Salpetersäure Aethylalkohol in Glycolsäure umwandelt, obgleich das dazwischen liegende Product, Essigsäure, mit demselben Oxydationsmittel behandelt keine Veränderung erleidet. Es scheint mir ferner nicht unmöglich, dafs bei Zusammentreffen von überschüssigem Anilin mit der Chamäleonlösung etwas *Hydrazobenzol* sich bilden könne, das eingehüllt von dem sich abscheidenden Manganoxyd und wenig löslich in Wasser der weiteren Oxydation entzogen wird.

Ueber einige neue Derivate der fetten Säuren; von *H. Gal* *).

Die Glycolsäure bildet sich bei der Einwirkung des Kali's auf Monobromessigsäure, gemäfs der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2BrO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_2(HO_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}.$$

Man kann also die Glycolsäure betrachten als sich ableitend von der Essigsäure durch die Substitution der Gruppe HO_2 an die Stelle der äquivalenten Menge Wasserstoff. Es erschien als möglich, dafs bei Anwendung gewisser Kalisalze an der Stelle des Kali's man complicirter zusammengesetzte Säuren erhalten könne, welche von der Glycolsäure nur darin verschieden wären, dafs 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl, Methyl u. s. w., oder durch 1 Aeq. Acetyl, Butyryl u. s. w. ersetzt wäre. Geleitet durch diese Ansicht, konnte ich einige Aether neuer Säuren darstellen **).

Einfach-acetylirtes glycolsaures Aethyl. — Man erhält diese Verbindung in der Weise, dafs man eine alkoholische Lösung von monobromessigsaurem Aethyl und essigsaurem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung vollendet, und wenn man den Inhalt der Röhren mit Wasser behandelt, so scheidet sich eine Flüssigkeit ab, deren specifisches Gewicht sehr nahe = 1 ist. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mittelst Chlorcalcium siedet diese Substanz bei 180°. Nach der Analyse kommt ihr die Formel $C_{12}H_{10}O_8$ zu (gefunden 49,2 pC. Kohlenstoff und 7,3 pC. Wasserstoff; berechnet 49,3 pC. Kohlenstoff und 7,5 pC. Wasserstoff). Diese Verbindung ist also mit dem bernsteinsauren Aethyl isomer, aber in den Eigenschaften sehr verschieden.

*) Compt. rend. LXIII, 1086.

**) Vgl Heintz in diesen Annalen CXXIII, 325 (1862). *D. R.*

Erhitzt man unter Druck diesen Körper mit einer alkoholischen Kalilösung, so erhält man ein Gemische von essigsaurem und glycolsaurem Kali. Wenn man, statt so zu verfahren, den neuen Aether über Stücke von Aetzkali destillirt, so geht eine bei 75° siedende Flüssigkeit in die Vorlage über, während in der Retorte ein krystallinischer Körper zurückbleibt. Dieser krystallinische Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und giebt mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag, der sich in Wasser von 100° löst und bei dem Erkalten dieser Lösung in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet; es wurden darin 59,5 pC. Silber gefunden, während sich für das glycolsaure Silber 59,3 pC. Silber berechnen. Die übergegangene Flüssigkeit wurde nach den Eigenschaften und durch die Analyse als identisch mit dem essigsauren Aethyl erkannt. Hiernach wäre die Einwirkung des Aetzkali's auf die von mir untersuchte Verbindung auszudrücken durch die Formel :

$$C_{12}H_{10}O_8 + KO, HO = C_8H_8O_4 + KO, C_4H_3O_5.$$

Bei der Behandlung mit Kali verhält sich diese Verbindung also nicht nach Art der gewöhnlichen Aether, welche dabei Ein Salz und den Alkohol geben; sondern sie spaltet sich zu einem Salz und einem einfacheren Aether oder zu zwei Salzen und Alkohol.

Ich habe dann noch untersuchen wollen, in welcher Weise Wasserstoffsäuren auf diese neue Verbindung einwirken. Ich habe einige Gramm derselben mit Bromwasserstoffsäure gesättigt, und diese Lösung auf 100° erhitzt. Nach mehreren derartigen Behandlungen habe ich im Wasserbade das Product der Einwirkung abdestillirt und in der Vorlage eine Flüssigkeit erhalten, die specifisch schwerer war als Wasser, süfslich roch und bei 40° siedete; es war Aethylbromür. Der Destillationsrückstand war zähflüssig, und um mich darüber zu vergewissern, ob er eine einzige Säure oder ein Gemische

von zwei Säuren enthielt, habe ich ihn mit Alkohol behandelt; es bildeten sich da essigsaures und monobromessigsaures Aethyl. Der Rückstand in der Retorte war also ein Gemische von Essigsäure und Monobromessigsäure. — Die Gleichung, welche die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Verbindung $C_{12}H_{10}O_8$ repräsentirt, ist somit die folgende :

$$C_{12}H_{10}O_8 + 2\,HBr = C_4H_5Br + C_4H_3BrO_4 + C_4H_4O_4.$$

Nach den verschiedenen Reactionen, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe, kann die neue Verbindung also betrachtet werden entweder als essigsaures Aethyl, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch die Gruppe $C_4H_3O_4$ ersetzt wäre :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3(C_4H_3O_4)O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2,$$

oder als glycolsaures Aethyl, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Acetyl ersetzt wäre :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3(C_4H_3O_2)O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2.$$

Diese beiden Formeln lassen die verschiedenen Reactionen dieser Verbindung gleich gut erklären; aber da die Unentschiedenheit, welche von ihnen die richtigere ist, darauf beruht, dafs diese Verbindung das Product der gegenseitigen Einwirkung zweier Körper ist, welche sich von einer und derselben Säure ableiten, so wird es, um jede Ungewifsheit zu beseitigen, genügen, statt der einen der einwirkenden Substanzen eine andere anzuwenden; man mufs dann eine Verbindung erhalten, deren Constitution uns durch die Art, wie sie sich spaltet, angezeigt wird.

Einwirkung des buttersauren Kali's auf monobromessigsaures Aethyl. — Läfst man diese Körper unter denselben Umständen, wie essigsaures Kali und monobromessigsaures Aethyl, auf einander einwirken, so erhält man eine in Wasser unlösliche Substanz, deren specifisches Gewicht nur wenig von dem des Wassers verschieden ist und deren Siedepunkt

zwischen 205 und 207° zu setzen ist. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{16}H_{14}O_8$ (gefunden 54,8 pC. Kohlenstoff und 7,9 pC. Wasserstoff; berechnet 55,1 pC. Kohlenstoff und 8,0 pC. Wasserstoff).

Wird diese Substanz über Stücke von feuchtem Aetzkali destillirt, so giebt sie buttersaures Aethyl und glycolsaures Kali, welche Zersetzung sich erklärt durch die Gleichung:

$$C_{16}H_{14}O_8 + KO, HO = C_4H_3O_5, KO + C_8H_7O_3, C_4H_5O.$$

Die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung mufs ausgedrückt sein durch eine der folgenden Formeln:

$$C_4H_2(C_8H_7O_3)O_4\}O_2 \quad \text{oder} \quad C_4H_2(C_8H_7O_4)O_2\}O_2.$$
$$C_4H_5 \qquad\qquad\qquad C_4H_5$$

Die erstere Formel scheint mir die zulässigere zu sein, denn sie erklärt besser die Einwirkung des Kali's, für welche dann die Gleichung ist:

$$C_4H_2(C_8H_7O_3)O_4\}O_2 + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\}O = C_8H_7O_3\}O_2 + C_4H_2O_4\}O_2.$$
$$C_4H_5 \qquad\qquad C_4H_5 \qquad\qquad K$$

Die in dem Vorhergehenden beschriebene Verbindung kann also als einfach-butyrylirtes glycolsaures Aethyl *) betrachtet werden.

Ich habe noch, durch analoge Verfahren, einige andere Aether dargestellt, bezüglich deren ich nur Folgendes bemerken will.

Einfach-butyrylirtes butylactinsaures Aethyl. — Man erhält diese Verbindung durch die gegenseitige Einwirkung von buttersaurem Kali und monobrombuttersaurem Aethyl. Sie siedet bei 215° und wird durch Kali zu buttersaurem Aethyl und butylactinsaurem Kali zersetzt.

Einfach-acetylirtes butylactinsaures Aethyl. — Diese Verbindung ist isomer mit dem einfach-butyrylirten glycolsauren Aethyl. Ihr Siedepunkt ist zu 198° zu setzen. Bei

*) Wohl aus Versehen braucht hier Gal die Bezeichnung: éther butyllactique monacétylé. *D. R.*

Behandlung mit Kali giebt sie essigsaures Aethyl und butylactinsaures Kali.

Das von mir zu der Darstellung dieser Verbindungen benutzte Verfahren ist einer allgemeinen Anwendung fähig, und die nach ihm zu erhaltenden Verbindungen sind sehr zahlreich. Begreiflicher Weise werden sich, wenn man Salze nicht nur auf die Aether einfach-gebromter sondern auch zwei- und dreifach-gebromter Säuren einwirken läfst, mehr oder weniger complicirte, von diesen Aethern in der Art verschiedene Verbindungen bilden, dafs zwei oder drei Wasserstoffäquivalente durch eben so viele Aequivalente sauerstoffhaltiger Radicale ersetzt sind. Ich setze die Untersuchung in dieser Richtung fort und hoffe bald weitere Mittheilungen über das Resultat derselben machen zu können.

Notiz über Amidovaleriansäure;

von *E. von Gorup-Besanez.*

Bei Gelegenheit der Beschreibung eines dem Leucin homologen Körpers von der Zusammensetzung, $C_5H_{11}NO_2$, welchen ich in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen entdeckt hatte *), sprach ich die Vermuthung aus, dafs sich derselbe auch künstlich aus Blausäure und Butyraldehyd-Ammoniak werde darstellen lassen. Versuche, welche ich zu jener Zeit in dieser Richtung anstellte, führten nicht zum gewünschten Ziele. Da ich nun bei einer späteren Untersuchung den Körper auch in der Bauchspeicheldrüse nicht mehr auffinden konnte, so stand ich von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes ab. Ein neuer Weg zur künstlichen Gewinnung der Körper eröffnete sich mit der Darstellung der *Monobromvaleriansäure* **). Die Leichtigkeit, mit welcher R. Schneider ***) aus der Monobrombuttersäure durch

*) Diese Annalen XCVIII, 21.

**) Gorup-Besanez und Th. Klincksieck, diese Annalen CXVIII, 248.

***) R. Schneider, Pogg. Ann. CXIII, 169; CXIV, 627.

Einwirkung von Ammoniak die *Amidobuttersäure* gewann, liefs an einem analogen Verhalten der *Monobromvaleriansäure* nicht zweifeln. Herr Klincksieck, dem ich die weitere Verfolgung des Gegenstandes überliefs, wurde leider durch Verhältnisse gehindert, die Untersuchung weiter zu führen und ich selbst befand mich damals ebenfalls nicht in der Lage, sie zu übernehmen. Erst die von unseren Beobachtungen so sehr abweichenden Angaben von Cahours *) veranlafsten mich, bei gelegener Zeit auf den Gegenstand zurückzukommen, und ich hatte eben die erste Parthie Amidovaleriansäure durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromvaleriansäure im zugeschmolzenen Rohre dargestellt, als ich Nachricht davon erhielt, dafs derselbe Gegenstand im Göttinger Laboratorium bearbeitet werde. Bald darauf erschien auch die vorläufige Mittheilung Fittig's **). Unter diesen Umständen beschlofs ich, auf eine weitere Verfolgung der Untersuchung zu verzichten und beschränkte mich auf eine genaue Vergleichung der von mir dargestellten *Amidovaleriansäure* mit dem *Butalanin* aus der Bauchspeicheldrüse und den Angaben, die in einer ausführlicheren Mittheilung später von Clark und Fittig ***) über die Eigenschaften ihrer Amidovaleriansäure gemacht wurden.

Meine Beobachtungen stimmen in allen Punkten mit diesen Angaben überein. Bezüglich der Frage, ob die künstlich dargestellte Amidovaleriansäure mit dem Körper aus der Bauchspeicheldrüse identisch, oder nur isomer sei, weisen Clark und Fittig auf einige Verschiedenheiten beider Körper hin, glauben aber doch schliefslich sich für die Identität aussprechen zu sollen. Ich bin derselben Meinung und zwar aus folgenden Gründen. Der Umstand, dafs mein Körper beim Erhitzen zuerst schmolz, und dann sublimirte, während die Amidovaleriansäure, ohne vorher zu schmelzen, sublimirt, verliert sein Gewicht, wenn man berücksichtigt, dafs ich den Versuch mit einer sehr kleinen Menge anstellte, wo natürlich die Hitze schwieriger zu reguliren ist, und dafs ich ausdrücklich angab, dafs das Sublimat dichte verfilzte *gelbliche* Nadeln und Flocken darstellte. Ich constatirte, dafs sich die Amidovaleriansäure bei raschem Erhitzen einer kleinen Probe genau ebenso verhält. Eine zweite Differenz betrifft die Zerfliefslichkeit der salzsauren und salpetersauren Verbindung des Butalanins. Ich habe aber die *reinen* Ver-

*) Cahours, diese Annalen, Supplementbd. II, 83.

**) Zeitschr. für Chemie 1866, S. 503.

***) Diese Annalen CXXXIX, 199.

bindungen aus Mangel an Material gar nicht darstellen können und beziehen sich meine Angaben auf mikroscopische Präparate, die natürlich *überschüssige* Säure enthielten. Unter diesen Umständen dürfte auch diese Differenz ihre Bedeutung einbüfsen. Was endlich *den* Umstand betrifft, dafs Clark und Fittig die Amidovaleriansäure stets nur in Blättchen und niemals in Nadeln anschiefsen sahen, so bemerke ich, dafs ich die Amidovaleriansäure in sternförmig gestellten Nadeln ebenfalls schon anschiefsen sah, und von dem Butalanin ausdrücklich angab, dafs mikroscopische Krystallisationen desselben sich als breite *rhombische Tafeln* und Prismen darstellen.

Ich glaube daher, dafs, so lange nicht gewichtigere Thatsachen gegen eine Identität beider Körper sich ergeben, man keine Veranlassung hat, sie für verschieden zu erklären.

Was die Angaben von Cahours anbelangt, der *Brombutter-* und *Bromvaleriansäure* unzersetzt destillirt haben will, so stimmen meine Beobachtungen, wie sich aus meiner früheren Mittheilung über diese beiden Säuren bezüglich der Brombuttersäure ergiebt, mit denen von R. Schneider und Clark u. Fittig überein. Beide Säuren zersetzen sich bei der Destillation unter Entwickelung reichlicher Ströme von Bromwasserstoff und unter Schwärzung.

Ein Vorlesungsversuch;

von *Demselben.*

Um die glänzende Lichtentwickelung bei dem Act chemischer Vereinigung zu constatiren, eignet sich vortrefflich nachstehender Versuch:

Man windet um Holzkohle Magnesiumband, wie es gegenwärtig im Handel zu haben ist, bringt die so armirte Kohle in eine Kugelröhre, leitet Sauerstoffgas durch, und erhitzt, bis die Entzündungstemperatur der Kohle erreicht ist. Das Magnesium verbrennt dann mit intensivster Lichtentwickelung und einer so grofsen Wärmeentwickelung, dafs die Kugel gewöhnlich abschmilzt. Die Erscheinung ist glänzender und viel andauernder, wie bei der unter gleichen Bedingungen bewirkten Verbrennung des Blattaluminiums.

Ausgegeben den 27. Mai 1867.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.